

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À  
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE  
DE LA MAÎTRISE EN SCIENCES DE L'ÉNERGIE ET DES MATÉRIAUX  
OFFERTE EN EXTENSION PAR L'INSTITUT NATIONAL DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

PAR  
MANUEL TOUSIGNANT

L'EFFET DU LAMINAGE À FROID SUR LES PROPRIÉTÉS DE  
SORPTION DE L'HYDROGÈNE DU  $\text{LaNi}_5$

JUIN 2014

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

## Résumé

Ce travail de recherche a été mené sous la supervision du Professeur Jacques Huot dans les laboratoires de l'Institut de recherche sur l'hydrogène à l'Université du Québec à Trois-Rivières. L'objectif premier était d'étudier l'effet du laminage à froid sur les propriétés de sorption de l'hydrogène du  $\text{LaNi}_5$  et de le comparer avec l'action du broyage mécanique. De la poudre de  $\text{LaNi}_5$  a été laminée 5x, 12x et 25x ainsi que broyée mécaniquement 15 et 60 minutes, toute sous argon. La morphologie et les structures cristallines de ces échantillons ont été obtenues respectivement à l'aide d'un microscope électronique à balayage et d'un diffractomètre à rayons X. C'est avec un appareil de titration de l'hydrogène que les mesures d'absorption et de désorption ont été effectuées. Le laminage réduit considérablement la taille des particules et des cristallites. La première hydruration (activation) du  $\text{LaNi}_5$  est beaucoup plus rapide après quelques laminages à froid consécutifs et elle est comparable à 15 minutes de broyage. Un broyage de 60 minutes a un impact négatif sur la cinétique et la capacité d'absorption d'hydrogène. Il s'est avéré que l'échantillon laminé 5x a la meilleure capacité et le temps d'incubation le plus court. Finalement, quatre différents échantillons laminés 12x à l'air ont été collectés afin de comparer leurs cinétiques de sorption de l'hydrogène. La morphologie de ces échantillons laminés affecte la première absorption et ce sont les plus petites plaquettes qui ont montré la meilleure cinétique. Dans ce mémoire, il a été démontré que le laminage à froid réduit le temps d'activation du  $\text{LaNi}_5$ . Donc, dans une perspective industrielle utilisant cet alliage comme hydrure, il serait très avantageux de le laminier pour sauver le temps et l'énergie nécessaire à l'activation.

---

Manuel Tousignant

Étudiant

---

Jacques Huot

Directeur de recherche

## Avant-propos

Pour commencer, je désire adresser mes plus sincères remerciements à toutes les personnes et les organismes qui ont participé ou contribué à l'élaboration de ce travail de recherche. C'est grâce à l'Institut de recherche sur l'hydrogène et spécialement au Professeur Jacques Huot, qui m'a donné ma première chance, que j'ai pu m'initier à la recherche dès le premier été de mon baccalauréat. Cette expérience m'a apporté la passion de la recherche et le désir de me surpasser. Après mon baccalauréat et une interruption d'une année pour vivre une expérience d'études à l'étranger, j'ai décidé d'entreprendre une maîtrise dans le même domaine de recherche à l'Institut de recherche sur l'hydrogène.

Je tiens sincèrement à remercier mon directeur de recherche, le Professeur Jacques Huot qui a toujours été disponible et d'une aide remarquable tout au long de ce projet et de mes années en recherche. Il m'a permis de développer ma rigueur scientifique et mon esprit d'analyse, tout en me laissant une part d'autonomie. Je veux remercier les membres de l'Institut de recherche sur l'hydrogène qui ont collaboré avec moi lors de ces années à l'Université du Québec à Trois-Rivières, plus particulièrement le Professeur Jacques Goyette ainsi que les étudiants du groupe de Jacques Huot, principalement Julien Lang et Thomas Bibienne.

Je tiens également à remercier ma famille et mes amis qui m'ont soutenu et encouragé lors de ces années d'études. L'Université du Québec à Trois-Rivières ne m'a pas seulement permis d'obtenir un diplôme, elle m'a apporté les connaissances et l'apprentissage nécessaires pour me préparer à une vie professionnelle.

Je tiens personnellement à remercier aussi tous les organismes qui ont contribué financièrement à ce projet de maîtrise, soit Hydro-Québec, le Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et en Génie du Canada, la Fondation de l'Université du Québec à Trois-Rivières ainsi que le réseau H<sub>2</sub>CAN.

## Table des matières

Liste des figures .....	v
Liste des tableaux .....	vi
Introduction .....	1
Chapitre 1 : Les énergies alternatives et l'hydrogène .....	3
1.1 Les énergies vertes .....	4
1.2 Pourquoi l'hydrogène? .....	6
Chapitre 2 : Le stockage de l'hydrogène .....	9
2.1 Stockage gazeux .....	10
2.2 Stockage liquide .....	12
2.3 Stockage solide .....	14
2.3.1 Matériaux à haute surface spécifique .....	14
2.3.2 Hydrures complexes .....	17
2.3.3 Hydrures métalliques .....	18
2.3.3.1 Les déformations plastiques sévères .....	25
Chapitre 3 : Méthodologie et présentation des résultats .....	28
3.1 Synthèse et caractérisation des matériaux .....	28
3.1.1 Le broyage mécanique .....	28
3.1.2 Le laminage à froid .....	31
3.1.3 La titration de l'hydrogène .....	35
3.1.4 La diffractométrie des rayons X .....	37
3.1.5 La microscopie électronique à balayage .....	40
3.2 Résultats .....	42
3.2.1 Morphologie .....	42
3.2.2 Cristallographie .....	44
3.2.3 Cinétiques d'absorption et de désorption de l'hydrogène .....	48
3.2.4 Cinétiques de sorption de l'hydrogène pour différents échantillons laminés 12x à l'air .....	50
Chapitre 4 : Résumé de l'article .....	53
4.1 Résumé de l'article .....	53
4.2 L'article .....	54
Conclusion .....	60
Bibliographie .....	62
Appendice A : Structure hexagonale compacte .....	68

## Liste des figures

Figure 1: Réservoirs de stockage de l'hydrogène sous différentes formes .....	9
Figure 2 : Cylindre de stockage d'hydrogène gazeux .....	10
Figure 3 : Cylindre de stockage d'hydrogène liquide .....	13
Figure 4 : Représentation de l'adsorption .....	15
Figure 5 : Diagramme PCT avec sa courbe de Van't Hoff associée .....	19
Figure 6 : Courbes d'énergie potentielle de l'hydrogène sous forme moléculaire et atomique à l'approche d'un métal .....	21
Figure 7 : Mécanisme de déformation du broyage mécanique à billes .....	30
Figure 8 : Broyeur mécanique à billes « SPEX 8000M » .....	31
Figure 9 : Schéma du laminage .....	32
Figure 10 : Appareil de laminage à froid sous argon.....	34
Figure 11 : Interface du logiciel représentant la partie tuyauterie d'un appareil de titration de l'hydrogène .....	36
Figure 12 : Diffractomètre « Bruker D8 Focus ».....	39
Figure 13 : Images de microscopie électronique des échantillons de LaNi <sub>5</sub> : tel que reçu, laminés et broyés. L'échelle en bas de chaque image représente 50 µm et le grossissement est de 500x. ....	43
Figure 14 : Patrons de diffraction des échantillons de LaNi <sub>5</sub> tel que reçu, laminés et broyés mécaniquement (a) avant hydrogénation (b) après deux cycles d'hydrogénation .....	44
Figure 15 : Évolution de la taille des cristallites.....	45
Figure 16 : Évolution de la microdéformation.....	46
Figure 17 : Évolution des paramètres de maille du LaNi <sub>5</sub> tel que synthétisé et après deux cycles d'hydrogénation : (a) paramètres de maille « <i>a</i> » (b) paramètres de maille « <i>c</i> ».....	47
Figure 18 : (a) Courbes de première absorption à 323 K sous 1 500 kPa d'hydrogène (b) Courbes de première désorption à 323 K sous 5 kPa d'hydrogène .....	49
Figure 19 : (a) Courbes de deuxième absorption à 323 K sous 1 500 kPa d'hydrogène (b) Courbes de deuxième désorption à 323 K sous 5 kPa d'hydrogène .....	49
Figure 20 : (a) Courbes de première absorption à 323 K sous 1 500 kPa d'hydrogène des échantillons laminés 12x à l'air (b) Courbes de première désorption à 323 K sous 5 kPa d'hydrogène des échantillons laminés 12x à l'air .....	52

## Liste des tableaux

Tableau 1 : Principales méthodes de déformations plastiques sévères.....	27
Tableau 2 : Taille des cristallites du LaNi <sub>5</sub> avant et après hydrogénation.....	45
Tableau 3 : Microdéformation du LaNi <sub>5</sub> .....	46
Tableau 4 : Différents échantillons de LaNi <sub>5</sub> laminés 12x dans l'air.....	51

## Introduction

L'hydrogène est un vecteur énergétique qui pourra éventuellement contribuer à diminuer notre dépendance aux énergies polluantes et non renouvelables. Mais, pour l'utiliser, il faut absolument le stocker de manière sécuritaire et optimale. Dans le domaine du stockage de l'hydrogène, les hydrures métalliques (alliages de métaux absorbant et désorbant l'hydrogène) ont un bon potentiel. Ils représentent un moyen sécuritaire et pratique de stocker de l'énergie. Cependant, pour être utilisés de façon commerciale, les hydrures métalliques doivent répondre à certains critères. Par exemple, pour des applications portables, ils doivent s'opérer à la température ambiante et avoir un faible coût.

Selon la littérature, les alliages de types  $AB_5$  sont considérés comme de bons candidats pour le stockage de l'hydrogène. Le  $LaNi_5$  est l'un des plus étudiés en raison de ses propriétés électrochimiques et de stockage de l'hydrogène. Ce projet de maîtrise porte essentiellement sur l'effet du laminage à froid sur les propriétés de sorption de l'hydrogène du  $LaNi_5$ . L'objectif ultime du projet est d'étudier l'effet du laminage à froid sur la cinétique d'activation (première hydrogénation) du  $LaNi_5$ . Pour y parvenir, l'analyse systématique de la structure cristalline, des propriétés thermodynamiques et des cinétiques d'absorption et de désorption d'hydrogène de différents échantillons de  $LaNi_5$  a été effectuée.

Cet alliage a été laminé 5x, 12x et 25x à l'aide d'un laminoir sous atmosphère d'argon. Dans le but de compléter cette étude, la comparaison avec le broyage mécanique a été effectuée. Le  $LaNi_5$  a été broyé 15 et 60 minutes sous argon avec un broyeur mécanique. De plus, quatre différents échantillons laminés 12x à l'air ont aussi été collectés afin de comparer leurs cinétiques de sorption de l'hydrogène. C'est en utilisant un appareil de titration de l'hydrogène que les propriétés d'absorption et de désorption de l'hydrogène ont été mesurées. La morphologie de ces échantillons a été obtenue par microscopie électronique à



balayage. Les structures cristallines de ces alliages avant et après l'ajout d'hydrogène ont été caractérisées par la diffraction aux rayons X. L'analyse des patrons de diffraction a déterminé les caractéristiques essentielles des alliages telles que les paramètres de maille, la taille des cristallites, les phases présentes et la microdéformation.

Ce projet de recherche constitue essentiellement l'analyse du laminage à froid sur les propriétés de sorption de l'hydrogène d'un alliage connu, le  $\text{LaNi}_5$ . L'étude approfondie de ce matériau a accru les connaissances sur le comportement entre les déformations et la cinétique de sorption de l'hydrogène.

Ce mémoire est constitué de deux parties distinctes. La première partie discute des énergies alternatives, de l'hydrogène et de ses différentes manières de le stocker ainsi que de la méthodologie du travail de recherche et de la présentation des résultats. La deuxième partie repose sur la présentation de l'article tel que soumis et accepté dans « Journal of Alloys and Compounds ».

## **Chapitre 1 : Les énergies alternatives et l'hydrogène**

À l'arrivée du 21<sup>e</sup> siècle, l'humanité doit faire face à deux problèmes collectifs : la future pénurie en combustibles fossiles et les émissions de gaz à effet de serre. Il faut s'efforcer de trouver des solutions alternatives, pour permettre aux générations futures de vivre dans un climat sain et équilibré. Pour ce faire, la mentalité des décideurs et de la population doit changer pour permettre le développement de nouvelles technologies vertes.

Dans les pays industrialisés, plus d'un tiers de l'énergie générée annuellement est utilisée pour alimenter les bâtiments et un autre tiers est utilisé pour transporter les humains et la marchandise [1]. Pour l'instant, la combustion de l'essence et l'électricité demeurent les principales méthodes pour fournir de l'énergie au transport. Ce besoin en transport continuera certainement à augmenter d'ici les prochaines années avec la mondialisation et le développement de la Chine. Si les gouvernements et les compagnies pétrolières ne changent pas leurs visions, la demande en pétrole continuera à croître et l'environnement mondial subira des dommages importants et irréversibles. Cependant pour effectuer ce virage écologique, des investissements importants devront être faits et les mentalités devront changer. « Les énergies renouvelables ont des coûts de capitaux plus élevés que les combustibles fossiles, c'est pourquoi l'investissement nécessaire pour accroître la puissance installée des énergies renouvelables est très lourd : le total est estimé à 5 700 milliards de dollars (au cours de 2009) sur la période 2010-2035 » [2].

## **1.1 Les énergies vertes**

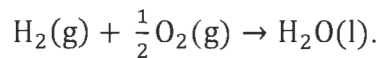
Sur Terre, il existe plusieurs sources d'énergies renouvelables, telles que l'hydroélectricité, l'énergie solaire, l'énergie éolienne, la biomasse, la géothermie et la marémotrice. L'hydroélectricité a l'avantage d'utiliser l'eau, une ressource pratiquement illimitée sur la Terre. Cependant, la construction de barrages hydroélectriques est coûteuse, exige une configuration géographique particulière et provoque un impact environnemental considérable. Bien qu'intermittents, les rayons du soleil procurent une importante source d'énergie qui ne coûte rien. Toutefois, les panneaux solaires sont dispendieux, fragiles et demandent beaucoup d'espace. L'éolien représente une bonne source d'énergie fiable à certains endroits et l'entretien d'une éolienne ne compromet pas tout le réseau. Par contre, les sites à rendement élevé sont limités, la densité d'énergie de l'éolien est faible et l'impact visuel est non négligeable. La biomasse constitue principalement l'utilisation de matières organiques ou animales comme source d'énergie. Malgré sa très faible densité d'énergie, elle a l'avantage d'utiliser des résidus et des déchets. En ce qui concerne la géothermie, bien que les sites soient limités et que l'installation soit coûteuse, elle reste néanmoins une source d'énergie non toxique et très fiable à court terme. Quant à l'énergie marémotrice, des turbines placées au fond de l'eau tournent grâce aux courants marins et cette énergie mécanique est convertie en énergie électrique. Les marées et les courants marins sont constants et prévisibles à long terme, donc c'est une source d'énergie fiable comparativement aux énergies éolienne et solaire. Cependant, les hydroliennes ont un impact négatif sur la faune et la flore aquatique.

L'hydrogène représente un vecteur énergétique, car c'est l'énergie qu'il contient qui sera utilisée comme c'est le cas pour l'électricité. Cependant, contrairement à l'électricité, l'hydrogène peut être stocké en grandes quantités. L'hydrogène n'est pas une source d'énergie, car il n'existe pas à l'état naturel sur notre planète telle que le pétrole ou le gaz naturel. Il faut libérer l'hydrogène des composés chimiques (eau et hydrocarbures) dans lequel il est lié. De manière générale, il y a plusieurs façons de le faire : le vapo-reformage du gaz naturel, l'électrolyse de

l'eau, la gazéification de la biomasse et du charbon, l'oxydation partielle des hydrocarbures ou les procédés expérimentaux (lumière du soleil, décharge de plasma, micro-organismes). L'hydrogène est souvent considéré comme étant un vecteur énergétique propre, mais cela dépend fortement de l'énergie primaire utilisée pour le produire [3]. Actuellement, l'hydrogène est produit industriellement à 95 % par le reformage du gaz naturel [4]. Ce procédé cause d'importantes émanations de CO<sub>2</sub> dans l'air et c'est pourquoi la production de l'hydrogène reste encore un axe de recherche important.

## 1.2 Pourquoi l'hydrogène?

L'hydrogène est l'élément le plus abondant dans l'univers. Il est l'atome le plus simple puisqu'il est constitué seulement d'un proton et d'un électron. Sous forme gazeuse, il est non toxique, incolore, inodore, difficilement détectable et hautement volatile (14 fois plus léger que l'air). La combustion de l'hydrogène avec l'oxygène est représentée par l'équation suivante :



C'est une réaction exothermique attrayante puisqu'une énergie de 285 kJ/mol est libérée lorsque le produit de la réaction se condense sous forme liquide [5]. De plus, il n'y a pas d'émissions de CO<sub>2</sub> et avec un bon ratio hydrogène-air, la formation de NO<sub>x</sub> est évitée. L'hydrogène détient aussi le meilleur rapport énergie/masse de tous les combustibles (142 MJ/kg versus 47 MJ/kg pour l'essence) [3].

Les principaux problèmes de sécurité en lien avec l'utilisation de l'hydrogène sont la grande plage d'inflammabilité et de détonation du mélange hydrogène-air qui sont respectivement de 4 à 75 % vol. et de 13 à 65 % vol., la faible énergie d'inflammation 0.02 mJ (environ 10 fois inférieure à celle des hydrocarbures classiques [6]), la quasi-invisibilité de sa flamme et sa chaleur de combustion dans l'air. De plus, lorsque certains matériaux sont exposés à l'hydrogène, cela peut engendrer une fragilisation considérable qui mène généralement à la fissuration et même à la fracture. Ce phénomène est crucial spécialement dans le cas des aciers et dépend de plusieurs facteurs tels que l'alliage utilisé, le potentiel chimique de l'hydrogène, la température, la pression, la diffusion de l'hydrogène et les contraintes imposées. Les matériaux qui sont sensibles à la fragilisation sont les aciers de type ferrite, martensite ou bainite, le titane et ses alliages ainsi que certains alliages de nickel. Ceux qui résistent le mieux à ce phénomène sont l'acier inoxydable austénite et les alliages de cuivre ou d'aluminium.

Au fil des années, de nombreuses applications avec l'hydrogène ont été proposées comme par exemple, les batteries Ni-MH, les piles à combustible, les moteurs à combustion à l'hydrogène, etc. La batterie Ni-MH est une technologie appliquée depuis une vingtaine d'années environ. Les hydrures métalliques sont utilisés dans les électrodes négatives de ces batteries. Plus particulièrement, ce sont des alliages à base de  $\text{LaNi}_5$  et de  $\text{Zr-Ti-V}$  qui ont été utilisés pour la production commerciale des batteries Ni-MH [7]. Ces batteries ont remplacé les batteries conventionnelles en nickel-cadmium dans plusieurs applications. Même si ces batteries ont de faibles capacités de stockage, un coût élevé et une masse plus importante que les autres batteries, elles peuvent être rechargées des centaines de fois, tolèrent un taux de décharge élevé et s'opèrent dans une large gamme de température [8].

Les premières applications de la pile à combustible à l'hydrogène ont été développées dans les années 1960 spécialement dans le domaine spatial qui nécessitait une source d'alimentation efficace et portable [9]. Les applications des piles à combustible pour le transport domestique sont relativement récentes et nécessitent encore une période de transition. En effet, il y a plusieurs défis à surmonter avant de voir apparaître à grande échelle des véhicules propulsés par des piles à combustible à l'hydrogène sur nos routes. Le premier gros défi est de développer un système de piles à combustible couplé à un stockage à l'hydrogène rentable, durable, sécuritaire et écologique. Les autres défis sont le développement d'une infrastructure nécessaire pour la livraison de l'hydrogène aux utilisateurs et la réduction du coût de production de l'hydrogène à partir de sources d'énergie renouvelables. L'efficacité, de l'hydrogène à l'électricité, d'un bon système à pile à combustible est d'environ 50 à 70 %, tandis qu'une voiture typique convertit l'énergie de l'essence en énergie mécanique avec seulement 15 à 17 % d'efficacité [2]. De nos jours, les piles à combustible peuvent également fournir un support fiable en électricité à des bâtiments ayant une demande accrue en énergie (banques, hôpitaux, etc.) en cas de pannes. Une étude récente a démontré que des dispositifs électroniques fonctionnant avec des piles à combustible tels

que des sources d'alimentation et des ordinateurs portables ont été identifiés comme étant des applications envisageables à court terme [10].

Un véhicule propulsé par un moteur à combustion interne à l'hydrogène est aussi un moyen de transport réalisable. En effet, le manufacturier BMW a conçu une voiture utilisant l'hydrogène liquide comme carburant, mais des problèmes importants de stockage empêchent la commercialisation de ce type de véhicules. Néanmoins, l'hydrogène liquide est un moyen de combustion fonctionnel pour propulser les fusées spatiales. D'un autre côté, le marché des voitures électriques est présentement en plein essor, les grandes entreprises en produisent de plus en plus. Les experts prévoient qu'en 2035, les véhicules innovants (hybrides et électriques) représenteront environ 70 % des ventes mondiales de voitures [2].

Comme il a été constaté, l'implantation d'infrastructures à l'hydrogène demande plusieurs axes de recherche intensive tels que le stockage, la production et la sécurité. Ce mémoire portera essentiellement sur le stockage de l'hydrogène dans les hydrures métalliques.

## Chapitre 2 : Le stockage de l'hydrogène

L'hydrogène est un vecteur énergétique qui pourra éventuellement être utilisé dans le transport. Mais, pour ce faire, il faut absolument le stocker de manière sécuritaire et optimale. Le stockage de l'hydrogène peut être soit chimique ou physique. Le stockage chimique représente l'hydrogène dans un état lié chimiquement avec d'autres atomes comme pour l'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ), le méthane ( $\text{CH}_4$ ), l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ), etc. Sur Terre, la quasi-totalité de l'hydrogène se retrouve sous forme chimique dans l'eau et les hydrocarbures. Il faut alors trouver une façon rentable et écologique de dissocier l'hydrogène de ses molécules. Quant au stockage physique, c'est le stockage de l'hydrogène pur après sa production. Il peut se réaliser essentiellement de trois manières différentes, soit gazeuses, liquides ou solides. L'objectif est de rendre viable la façon qui stocke la plus grande quantité d'hydrogène selon l'application.

Dans le contexte actuel, pour parcourir une distance entre 400 et 500 km, il faut stocker environ 8 kg d'hydrogène en mode combustion et 4 kg avec une pile à combustible à bord [3, 11]. Considérant que 1 kg d'hydrogène occupe un volume de  $11 \text{ m}^3$  à température ambiante et pression atmosphérique, un réservoir de stockage dense et sécuritaire est nécessaire. Un exemple de plusieurs types de réservoirs est illustré à la Figure 1 en comparaison avec une voiture.

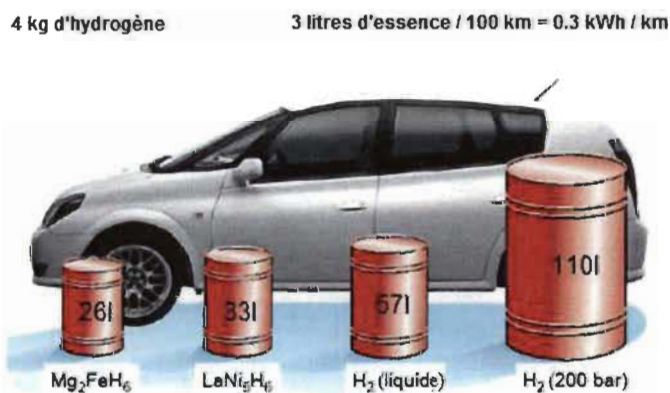


Figure 1: Réservoirs de stockage de l'hydrogène sous différentes formes [3]



## 2.1 Stockage gazeux

L'hydrogène peut être stocké sous forme gazeuse dans des bonbonnes sous haute pression. C'est une technique déjà couramment utilisée et acceptée par l'industrie. Présentement, l'hydrogène est comprimé dans des réservoirs allant de 20 à 35 MPa, mais récemment des pressions de stockage de 70 MPa et plus ont été mises à l'essai. De telles pressions exigent une infrastructure appropriée comprenant les matériaux et la réglementation. De plus, la compression demande beaucoup d'énergie et provoque des pertes allant jusqu'à 15 % [2]. L'industrie cible un réservoir avec une pression de 70 MPa, une masse de 110 kg et des densités gravimétriques et volumétriques respectives de 6 % massique et de 30 kg/m<sup>3</sup> [12].

Sur le marché, il existe plusieurs types de réservoirs. Le plus conventionnel est le réservoir fait d'acier qui offre de bonnes propriétés concernant la sécurité et la résistance, mais qui présente une masse élevée. Ces réservoirs généralement cylindriques ont des volumes de 304 ou 316 litres avec des pressions entre 20 à 25 MPa [13]. Dans le but de réduire la masse et d'augmenter la pression interne à environ 35 MPa, l'acier a été majoritairement remplacé par des structures en fibres bobinées et en résine. Ces cylindres de nouvelle génération sont constitués principalement de trois enveloppes remplissant chacune une fonction différente comme le montre la Figure 2.

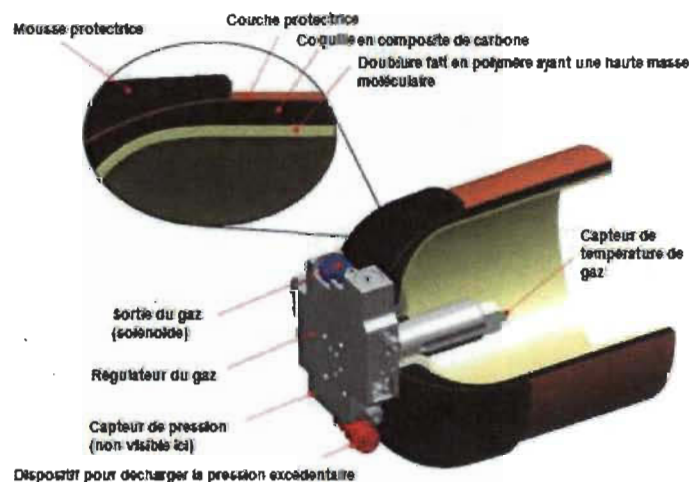


Figure 2 : Cylindre de stockage d'hydrogène gazeux [14]

L'enveloppe interne, faite d'aluminium ou de matériaux polymères, a le rôle d'assurer le confinement et l'étanchéité du gaz. La deuxième enveloppe s'occupe de la tenue mécanique du réservoir. Elle est composée de fibres de carbone ou de verre enrobées d'une résine thermodurcissable ou thermoplastique. La paroi externe protège le réservoir contre la corrosion et les impacts. Elle est conçue en fibre de verre ou en aramides et souvent surmontée d'une épaisseur en mousse.

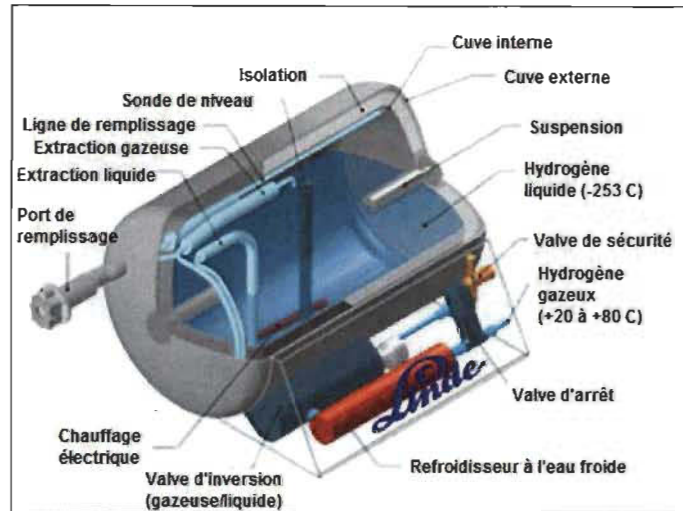
## 2.2 Stockage liquide

Actuellement, le plus gros consommateur d'hydrogène liquide est sans contredit l'aérospatiale. En effet, les fusées sont propulsées dans l'espace par ce carburant. Les principaux problèmes de ce type de stockage sont l'évaporation, l'énergie nécessaire pour liquéfier l'hydrogène, le volume, la masse et le coût de ces réservoirs.

Une propriété atomique qui influence la liquéfaction du dihydrogène est le spin. Si les spins des deux protons sont parallèles, la molécule est appelée orthohydrogène. Dans le cas où les spins sont opposés, la molécule est nommée parahydrogène. Ces deux formes d'hydrogène ont des propriétés légèrement différentes. Aux conditions normales, l'hydrogène moléculaire est un mélange d'ortho et de para respectivement d'environ 75 et 25 % volumique. Avec la réduction de la température, la concentration de parahydrogène augmente et atteint 100 % en dessous de  $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$  [5]. Le parahydrogène a un niveau d'énergie inférieur à l'orthohydrogène, donc durant la liquéfaction de l'hydrogène, de l'énergie supplémentaire doit être dissipée pour convertir l'ortho en para. La conversion de l'hydrogène d'ortho à para est alors une réaction exothermique qui entraîne une perte d'énergie. L'hydrogène doit atteindre une température de  $-71\text{ }^{\circ}\text{C}$  avant de pouvoir être liquéfié par effet Joule-Thompson. Plus de détails sur la liquéfaction de l'hydrogène sont présentés dans [5].

L'hydrogène liquide doit être maintenu à une température de  $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$  à pression atmosphérique. Dans ces conditions, la densité de l'hydrogène liquide est considérablement plus élevée (environ 800 fois plus dense que le gaz à température ambiante [13]) que sa forme gazeuse comprimée. Étant donné la basse température d'opération de l'hydrogène liquide, il nécessite un apport énergétique important et un système complexe de réservoirs. Le transfert de chaleur (conduction, convection et radiation) dans le réservoir doit être minimisé. Par conséquent, les systèmes consistent en un réservoir intérieur et extérieur séparés par une couche isolante sous vide qui limite la conduction et la convection

de la chaleur. Cette couche isolante est faite de plusieurs sous-couches de feuilles d'aluminium alternées de fibres de verre pour empêcher la radiation. À la Figure 3, un exemple de système de stockage d'hydrogène liquide est exposé.



**Figure 3 : Cylindre de stockage d'hydrogène liquide [17]**

Malgré cette isolation, l'hydrogène s'évapore du réservoir à cause de l'apport inévitable de chaleur vers l'intérieur, menant ainsi à l'augmentation de la pression. Lorsque la pression atteint son maximum, une valve de sécurité s'ouvre et l'hydrogène est relâché de façon constante. À partir de ce point, la pression à l'intérieur du réservoir demeure constante, mais le niveau du liquide diminue avec le temps, c'est le phénomène d'évaporation. De nos jours, les réservoirs perdent de 0.3 à 5 % par jour tout dépendamment de leurs dimensions [15]. Les gros réservoirs sphériques ont l'avantage de réduire les pertes à cause de leur plus petit rapport de surface versus volume. C'est pourquoi les réservoirs à proximité des tours de lancement spatial sont en forme de sphère. Pour pallier au problème d'évaporation, des hydrures métalliques peuvent être utilisés pour capter l'hydrogène évaporé. Il est aussi possible de produire un mélange d'hydrogène solide et liquide, appelé « slush », en refroidissant l'hydrogène en dessous de son point de congélation à  $-259\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Cet état assure des densités d'énergie plus élevées (environ 16 % plus élevé que le liquide [16]), mais demande plus d'énergie pour la production.

## **2.3 Stockage solide**

Les matériaux pour le stockage solide de l'hydrogène sont potentiellement l'option la plus attrayante pour les applications stationnaires et mobiles. Le matériau idéal devrait avoir les caractéristiques suivantes :

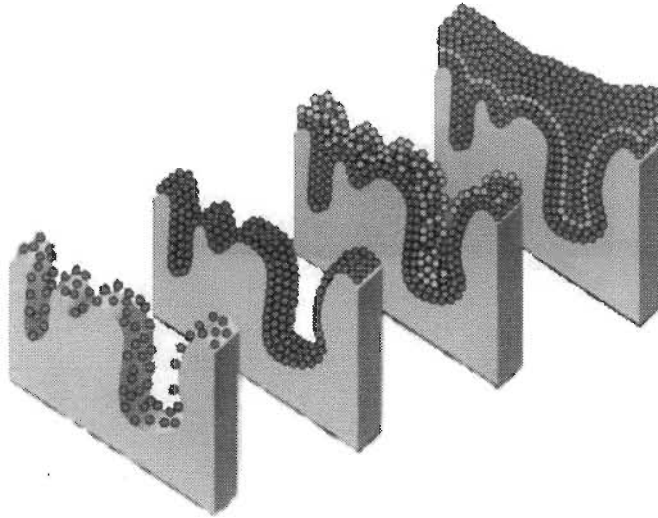
- Haute densité gravimétrique et volumique ;
- Absorber et désorber rapidement l'hydrogène à températures et pressions ambiantes ;
- Être produit à partir de matériaux peu coûteux et disponibles ;
- Résistant aux impuretés de l'hydrogène ;
- Sécuritaire et réutilisable après exposition à l'air ;
- Capable d'être cyclé plusieurs fois.

Le stockage solide peut être divisé en trois grands types de matériaux, soit les matériaux à haute surface spécifique, les hydrures complexes ainsi que les hydrures métalliques.

### **2.3.1 Matériaux à haute surface spécifique**

Cette classe de matériaux stocke l'hydrogène à l'aide d'un mécanisme appelé physisorption ou adsorption physique par lequel l'hydrogène est stocké en surface sous forme moléculaire. Les forces responsables de l'adsorption du  $H_2$  sont les forces de Van der Waals. Ces forces intermoléculaires faibles proviennent de l'interaction entre les dipôles temporaires (formés par les fluctuations dans la distribution de charges dans les molécules) et les atomes. L'adsorption de molécules de gaz sur une surface (Figure 4) est un procédé exothermique qui relâche entre 0 et 20 kJ/mol [18]. Cette petite quantité de chaleur libérée lors de l'adsorption est un avantage considérable pour les technologies de stockage mobile ayant besoin d'un ravitaillement à bord. Cependant, à cause des

interactions faibles entre l'hydrogène et les solides, la quantité d'hydrogène stockée à température ambiante est très faible. Des densités gravimétriques de près de 5 % peuvent être atteintes seulement à de hautes pressions (4500 à 6000 kPa) et à température de l'azote liquide (-196 °C) [11, 19].



**Figure 4 : Représentation de l'adsorption [20]**

La physisorption est un processus complètement réversible, car l'hydrogène peut être adsorbé et relâché durant plusieurs cycles sans pertes. Pour l'adsorption, la structure électronique reste inchangée et il n'y a pas d'énergie d'activation nécessaire, ce qui favorise la vitesse des cinétiques. De plus, les matériaux poreux ont généralement une bonne durée de vie au cyclage comparés aux autres hydrures à cause de l'absence de formation de liens chimiques.

La capacité de stockage de l'hydrogène est proportionnelle à la surface spécifique ou au volume des micropores ( $r_{\text{pore}} < 1 \text{ nm}$ ). Donc, le but est d'avoir un matériau qui possède une plus grande surface spécifique pour pouvoir accueillir le plus de molécules d'hydrogène possible. Les matériaux microporeux s'avèrent particulièrement utiles pour accomplir cette tâche puisque le stockage dépend de la forme et de la dimension des pores.

Il existe plusieurs types d'adsorbants d'hydrogène. Parmi les plus connus, il y a le charbon actif, les nanofibres et les nanotubes de carbone, les zéolithes et les réseaux organométalliques.

Constitués de plans graphitiques très désordonnés, les charbons actifs sont conçus par gazéification du charbon, activation chimique, carbonisation ou pyrolyse. Le charbon activé est un matériau amorphe qui possède un haut degré de porosité et une surface spécifique élevée (typiquement entre 700 à 1800 m<sup>2</sup>/g [5]). Certains charbons actifs ayant une surface spécifique de 3000 m<sup>2</sup>/g ont montré une capacité de 5 % massique à -196 °C et à une pression d'environ 2000 kPa [21].

Découverts en 1991 par Iijima [22], les nanotubes de carbone représentent le meilleur exemple de structure d'atomes de carbone ordonnée à grande distance. Produits par arc électrique ou ablation laser, ils peuvent être considérés comme des feuillets de graphène enroulés sur eux-mêmes formant ainsi des tubes à parois simples ou multiples. Ils ont un diamètre interne d'environ 1 nm et une longueur variant de 10 à 100 µm. À température pièce, la capacité des nanotubes de carbone à paroi simple et des nanofibres n'excède pas 0.6 % massique d'hydrogène [5].

Les zéolithes sont des structures tridimensionnelles cristallines microporeuses bâties habituellement à partir de tétraèdres de SiO<sub>4</sub> ou d'AlO<sub>3</sub>. Ces structures ont des pores très volumiques et environ 99 % de leur surface spécifique est interne [11]. Les zéolithes sont peu coûteux à produire, facilement disponibles, recyclables, stables et sécuritaires en présence de l'air. Ils sont étudiés sous trois régimes différents : à basse température (-196 °C et 60 kPa), à température ambiante (70 MPa) et à haute température (300 °C et 90 MPa). Par exemple, un matériau en carbone de type zéolithe avec une surface spécifique de 3200 m<sup>2</sup>/g et des micropores entre 0.5 et 0.9 nm a stocké 6.9 % massique d'hydrogène à -196 °C et à 2000 kPa [5].

Les réseaux organométalliques (« MOF<sup>1</sup> ») consistent en des groupes d'ions et d'oxydes métalliques ordonnés en chaînes ou en couches et reliés entre eux par des liaisons organiques afin d'avoir une structure en trois dimensions. Étant donné que les atomes de métaux et les liaisons organiques peuvent être changés, une grande variété de « MOF » avec différentes compositions et structures peut être produite. La capacité de ces matériaux se situe entre 4.5 et 5.2 % massique avec des pressions de 5000 kPa et à une température de -196 °C [5]. Cependant, de nouvelles structures de métaux organiques peuvent maintenant atteindre des capacités jusqu'à près de 7 % massique sous les mêmes conditions [5].

### 2.3.2 Hydrures complexes

Les hydrures complexes sont des composés dans lesquels l'hydrogène est lié de façon covalente avec les atomes. Ils sont généralement classés en deux catégories : les hydrures complexes de métaux de transition ( $\text{BaReH}_9$ ,  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$ ) et les autres sans métaux de transition ( $\text{NaAlH}_4$ ,  $\text{LiBH}_4$ ). En général, les hydrures complexes sans métaux de transition ont une formule chimique de type  $\text{A}_x\text{Me}_y\text{H}_z$  où A est un élément du premier ou du deuxième groupe du tableau périodique et Me est occupé par le bore ou l'aluminium. Ces composés ont généralement de grandes capacités gravimétriques, mais la désorption s'effectue à de hautes températures (80 à 600 °C) et la réversibilité de la réaction n'est pas encore bien comprise pour tous les systèmes [19]. Ces hydrures qui stockent l'hydrogène chimiquement ont le désavantage de produire une quantité excessive de chaleur durant le ravitaillement rapide, ce qui mène inévitablement à une augmentation de température à l'intérieur du réservoir. Cela représente un problème important pour le stockage de l'hydrogène dans les applications mobiles.

L'alanate de sodium  $\text{NaAlH}_4$  est sans doute l'un des plus attrayants pour le stockage de l'hydrogène, car sa capacité massique théorique est de 7.5 % et ses

---

<sup>1</sup> « Metal Organic Framework »

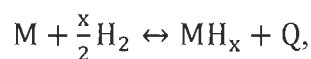


conditions d'opération sont près des conditions normales de pression et de température. En pratique, ce composé dopé au titane peut maintenir une capacité de stockage d'environ 3 % massique au-delà de 100 cycles [23]. Dans la même classe le  $\text{LiBH}_4$  peut absorber un total d'environ 18 % massique d'hydrogène, mais en désorbe 13.5 % à une température de près de 300 °C [11].

Dans le domaine de ces hydrures, la recherche est axée principalement sur l'ajout d'éléments pour diminuer les pressions et les températures de désorption ainsi que de catalyseurs pour améliorer les cinétiques. Le broyage mécanique peut aussi être utilisé pour pallier le délai de la réaction.

### 2.3.3 Hydrures métalliques

Dans le domaine du stockage de l'hydrogène, les hydrures métalliques ont un bon potentiel. Ils représentent un moyen sécuritaire et pratique de stocker de l'énergie. Leurs principaux avantages sont leurs densités élevées de stockage volumétrique et les légers changements en pression lors de la sorption de l'hydrogène. Ils sont formés à partir de métaux de transition ainsi que de terres rares et d'actinides. Dans ce type de stockage, l'hydrogène agit comme un métal et forme une liaison métallique. Lorsqu'un métal est exposé à l'hydrogène, l'hydrure est formé selon la réaction suivante :



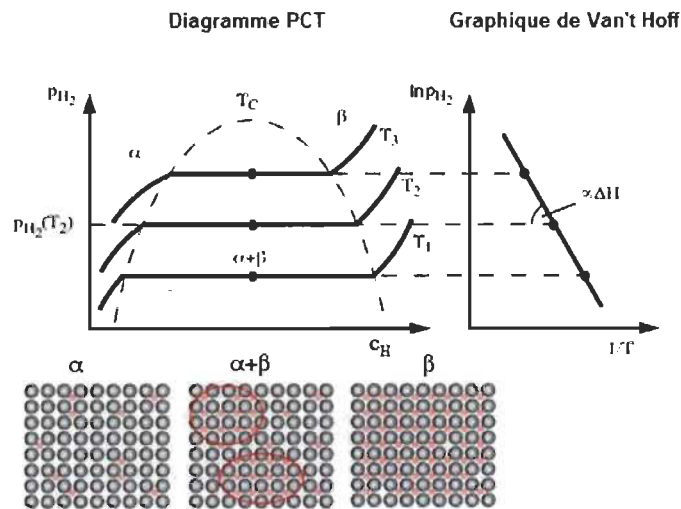
où  $M$  est un métal, une solution solide ou un composé intermétallique,  $\text{MH}_x$  est l'hydrure et  $x$  est le ratio d'atomes d'hydrogène par atomes de métal et  $Q$  est la chaleur de la réaction.

La plupart des éléments peuvent former des hydrures. Cependant, leurs pressions et leurs températures de dissociation ne sont pas appropriées pour la majorité des

applications. Dans la théorie, il est souvent question du système hydrogène-métal, mais dans la pratique, c'est plutôt le système hydrogène-alliage qui est impliqué. Ce système est plus complexe, car les sites interstitiels ont maintenant des configurations chimiques et géométriques différentes.

La capacité en hydrogène d'un matériau est reportée en termes de rapport atomique (H/M) ou en pourcentage massique (%). Le rapport atomique est le nombre d'atomes d'hydrogène stocké par rapport au nombre d'atomes métalliques. Le pourcentage massique est la masse atomique en hydrogène stocké par rapport à la masse atomique de la phase hydrure. La capacité volumétrique est aussi utilisée pour exprimer la capacité en hydrogène surtout en ce qui concerne les applications mobiles et portables. Elle représente le nombre d'atomes d'hydrogène par unité de volume.

L'aspect thermodynamique de l'hydrure est déterminé par son diagramme PCT<sup>2</sup>. Un exemple de ce diagramme est montré à la Figure 5.



**Figure 5 : Diagramme PCT avec sa courbe de Van't Hoff associée [24]**

<sup>2</sup> Pression-Composition-Température

À faible concentration, l'hydrogène se dissout en premier dans la maille et forme une solution solide appelée phase  $\alpha$ . Les atomes d'hydrogène sont distribués aléatoirement dans la maille et la concentration varie lentement avec la température. Il est à noter que la phase a la même structure cristalline que le métal. Avec l'augmentation de la pression en hydrogène, la concentration augmente aussi jusqu'à ce que les interactions H-H deviennent importantes. Après avoir atteint la limite de solubilité, la nucléation d'une phase de grande concentration (phase hydrure  $\beta$ ) survient et il y a une cohabitation entre la phase  $\beta$  et  $\alpha$ . Le plateau de pression de la phase  $\alpha + \beta$  dépend de la température et représente la pression d'équilibre de dissociation (stabilité) de l'hydrure. Après la conversion complète en phase  $\beta$ , la dissolution de l'hydrogène se poursuit avec l'augmentation de la pression.

La pression d'équilibre  $P_{\text{eq}}$  de la transformation de phase  $\alpha \rightarrow \beta$  est donnée par la loi de Van't Hoff :

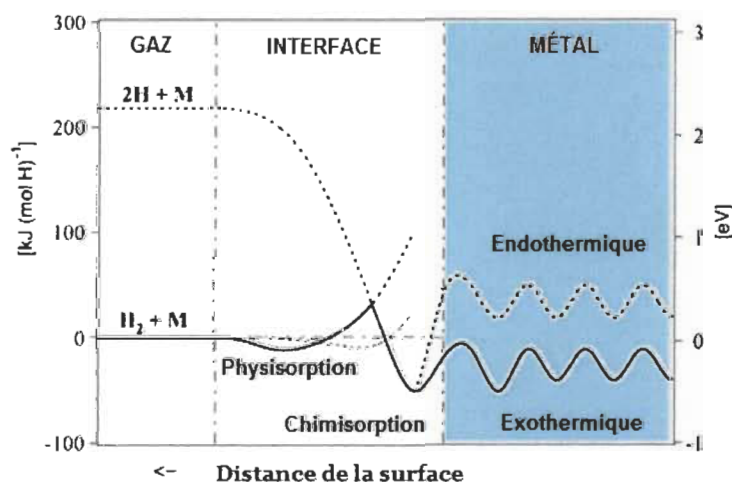
$$\ln (P_{\text{eq}}) = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R},$$

où  $R$  est la constante universelle des gaz parfaits,  $T$  est la température en kelvin,  $\Delta H$  et  $\Delta S$  sont respectivement l'enthalpie et l'entropie de la transition  $\alpha \rightarrow \beta$ . Il est possible d'obtenir ces deux derniers paramètres en faisant plusieurs courbes PCT à différentes températures et en utilisant la loi de Van't Hoff. En traçant la courbe de la pression de plateau ( $\ln(P_{\text{eq}})$ ) en fonction de  $(1/T)$ , l'enthalpie et l'entropie d'hydruration sont trouvées en calculant respectivement la pente et l'ordonnée à l'origine (voir Figure 5). Étant donné que le changement d'entropie est essentiellement celui de l'hydrogène lorsqu'il passe de la phase gazeuse à celle liée dans l'hydrure, le terme de l'entropie est pratiquement le même pour tous les hydrures, soit environ 110 J/mol•K. C'est donc l'enthalpie qui est le paramètre déterminant pour les applications de stockage de l'hydrogène. En effet, sa valeur varie selon l'affinité du matériau avec l'hydrogène. En d'autres mots, c'est une mesure de la force du lien M-H qui varie d'un métal à un autre. Par exemple, plus

l'enthalpie est négative et plus l'hydrure est stable, tandis que si elle a une valeur positive le composé ne peut pas absorber d'hydrogène. Pour une absorption réversible à température ambiante, la valeur de l'enthalpie se situe entre -20 et -40 kJ/mol [25].

L'absorption de l'hydrogène par des composés métalliques se fait selon quatre étapes distinctes : adsorption de l'hydrogène gazeux en surface, dissociation du dihydrogène, chimisorption et diffusion.

Pour plus de détails sur la première étape, voir à la section 2.3.1. Le dihydrogène se dissocie sous forme atomique ( $E_d = 435.99$  kJ/mol) et cherche maintenant à créer des liaisons M-H, c'est la chimisorption. Cette dernière est une liaison forte de nature covalente ou ionique. La structure électronique est fortement perturbée. C'est une réaction difficilement réversible, exothermique ( $E_c = 50$  kJ/mol) et qui dépend des défauts et des déformations [26]. L'énergie d'interaction entre l'hydrogène et le métal est représentée à la Figure 6.



**Figure 6 : Courbes d'énergie potentielle de l'hydrogène sous forme moléculaire et atomique à l'approche d'un métal [24]**

Ensuite, il y a formation d'une monocouche hydrurée qui diffuse au travers de la structure dans les sites interstitiels (migration des  $H^-$ ). La diffusion est réversible

puisque les ions  $H^+$  se déplacent aléatoirement selon la température et la pression jusqu'à ce qu'ils s'insèrent en équilibre sur un site interstitiel. L'hydrogène ne peut occuper que deux types de sites interstitiels, soit octaédriques et tétraédriques. Cependant, il y a des différences entre les structures. Par exemple, pour les structures cubiques à faces centrées, l'hydrogène à faible concentration se logera en premier sur les sites octaédriques. Pour les structures hexagonales compactes et cubiques à corps centrés, ce sont plutôt les sites tétraédriques qui seront préférés. Durant l'hydrogénation, les sites seront remplis de la plus faible à la plus haute énergie. Cependant, quelques sites demeureront vides à cause de la répulsion mutuelle des atomes d'hydrogène et de la réorganisation structurale. L'introduction de l'hydrogène sur ces sites peut imposer des contraintes dans le matériau, une expansion de la maille (2 à 3 Å par atome d'hydrogène [24]) et des modifications sur le positionnement atomique, allant même jusqu'à un changement de structure cristalline. La forte expansion volumique produit le phénomène de décrépitation. Celui-ci peut vite devenir un problème sérieux dans les réservoirs.

L'insertion de l'hydrogène dans le métal est limitée par deux effets [27] : un effet électronique proposé par Switendick [28] qui impose une distance minimum d'environ 2.1 Å entre deux atomes d'hydrogène voisins due au transfert de charge entre l'atome d'hydrogène et les métaux de transition, et un effet géométrique proposé par Westlake [29], qui dicte que le rayon minimum d'un site interstitiel doit être plus large que 0.40 Å pour recevoir un atome d'hydrogène.

L'énergie des atomes est représentée sous forme de bandes d'énergie. Dans le cas d'un métal, les atomes mettent en commun tous leurs électrons et leurs énergies remplissent les bandes. Les bandes remplies se nomment les bandes de valence tandis que ceux que partiellement remplies s'appellent les bandes de conduction. Le métal conduit bien le courant électrique lorsque l'écart entre la bande de conduction et la bande de valence est nul, car les électrons peuvent se déplacer facilement d'une bande à l'autre. C'est aussi le cas pour l'hydrogène qui partage

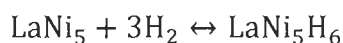
son électron avec la bande de conduction de l'élément. Donc, une bande de conduction partiellement remplie facilitera la migration des électrons de l'hydrogène vers la bande de valence pour ainsi créer une liaison M-H [25].

Pour être utilisés dans des applications, les hydrures doivent avoir une bonne capacité gravimétrique et une cinétique rapide, mais aussi un bon cycle de vie. En effet, pour la plupart des applications, le nombre de cycles d'absorption/désorption se situe entre quelques centaines à plusieurs milliers. Il peut y avoir plusieurs raisons à la réduction du cycle de vie d'un hydrure telles que les impuretés dans l'hydrogène gazeux, l'agglomération de particules, la croissance cristalline, les changements de phase [5], etc.

Un des meilleurs exemples d'hydrures à partir d'un métal est le  $\text{MgH}_2$ . Il est l'un des hydrures métalliques les plus étudiés en raison de sa grande capacité gravimétrique de 7.6 %. Cependant, quelques problèmes restent à résoudre tels que sa haute température de dissociation (300 °C), l'oxydation de surface et la diffusion lente de l'hydrogène dans sa phase hydrure.

Pour des applications de stockage de l'hydrogène, les alliages de type cubique à corps centré sont considérés aussi comme de bons candidats pour obtenir des capacités de stockage élevées. Avec leur structure, ces alliages ont plus de sites interstitiels que ceux de type faces centrées et hexagonal compact [30]. Les systèmes les plus connus sont ceux à base de titane tels que Ti-V-Cr et Ti-V-Mn. Ces alliages forment habituellement deux types d'hydrures : un mono-hydrure très stable et qui ne désorbe pas sous des conditions pratiques ainsi qu'un di-hydrure principalement responsable de la capacité réversible. Le défi est de déstabiliser le mono-hydrure ou d'augmenter la capacité réversible du di-hydrure. Les hydrures métalliques formés ont des capacités maximales entre 2 et 4 % massique d'hydrogène, mais les capacités réversibles se situent autour de 2 % [5].

Dans la plupart des cas, les composés intermétalliques sont construits à partir d'un métal qui forme facilement un hydrure stable (A) et d'un autre élément qui ne forme pas d'hydrure stable (B). L'élément A est habituellement un des lanthanides, le calcium, l'yttrium ou le zirconium. L'élément B est majoritairement le nickel, mais d'autres éléments de transition sont fréquemment utilisés tels que l'étain, le silicium, le titane ou l'aluminium. Ces composés sont groupés selon leur stœchiométrie telle qu' $AB_5$  ( $LaNi_5$ ,  $CaNi_5$ ),  $AB_2$  ( $ZrMn_2$ ,  $ZrV_2$ ),  $AB$  ( $TiFe$ ) et  $A_2B$  ( $Mg_2Ni$ ). En substituant les sites A et B, les propriétés de stockage comme la pression de plateau, l'hystérèse (différence entre le plateau d'absorption et de désorption), la résistance au cyclage et la contamination peuvent être contrôlées. Le  $LaNi_5$  est l'un des composés intermétalliques les plus populaires puisqu'il a été étudié depuis plusieurs décennies en raison de ses propriétés électrochimiques et de stockage de l'hydrogène [31-34]. La réaction de la formation cet hydrure est :



et elle s'effectue sous des conditions ambiantes [5]. Il a une capacité en hydrogène d'environ 1.4 % massique qui est réversible.

La première absorption de l'hydrogène dans un échantillon se nomme la phase d'activation. C'est une étape complexe et déterminante pour la formation d'un hydrure qui peut prendre quelques minutes à plusieurs heures. La surface des alliages est habituellement recouverte d'une couche d'oxyde d'une épaisseur variable dépendamment de la synthèse. Cette couche agit comme une barrière contre l'hydrogène, car elle doit être brisée afin que l'hydrogène gazeux puisse avoir accès au métal. C'est pourquoi la première hydrogénation est faite sous de hautes températures et pressions dans le but de forcer l'hydrogène au travers de la couche.

Comme il a été montré ci-haut, les courbes PCT sont un moyen très utile pour déterminer les plateaux de pression d'équilibre, la capacité en hydrogène ainsi que l'enthalpie et l'entropie de la réaction. Un autre facteur important pour un hydrure est la vitesse à laquelle il absorbe et désorbe l'hydrogène. Les courbes de cinétique pour un hydrure donné sont tracées selon le pourcentage massique en hydrogène par rapport au temps. Les facteurs qui peuvent avoir une incidence sur la cinétique d'un échantillon sont la structure cristalline et la stœchiométrie de l'hydrure, la taille des particules, les propriétés de surface, la pureté des phases ainsi que la morphologie de l'échantillon. Ce dernier point sera discuté à la section 3.2.4. La cinétique globale d'un échantillon est limitée par son étape de sorption la plus lente nommée l'étape limitative de la réaction de sorption. Six différents modèles sont utilisés par Barkhordarian et al. [35] pour décrire ces étapes limitatives. Il y a la chimisorption (dissociation du dihydrogène en ions à la surface de l'absorbant), le grossissement (2 ou 3 dimensions) à vitesse constante de la phase hydrure à partir de points de nucléation se formant aléatoirement à travers l'échantillon, l'expansion (2 ou 3 dimensions) de la phase hydrure à partir de la surface de l'absorbant vers son intérieur à vitesse constante et la diffusion (expansion tridimensionnelle de la phase hydrure à partir de la surface de l'absorbant vers son intérieur à vitesse décroissante). Les propriétés d'absorption et de désorption peuvent être modifiées par la substitution d'éléments, l'ajout de dopants, la nanocristallinité, le nombre de défauts, etc.

### **2.3.3.1 Les déformations plastiques sévères**

La déformation plastique est une déformation irréversible, où après la suppression des contraintes, le matériau a changé de façon permanente. La déformation plastique est qualifiée de sévère lorsque la déformation du matériau est très grande. Ces types de déformations provoquent une taille de grains ultrafins ( $d < \sim 500$  nm), la formation de structures nanocristallines ( $d < 100$  nm) ou amorphes avec l'apparition de défauts (dislocations, lacunes) et l'augmentation de joints de





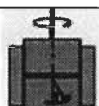
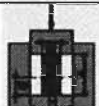

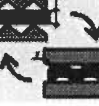
grains [36]. L'objectif principal est de produire des matériaux ayant de nouvelles propriétés mécaniques (légers, haute résistance mécanique, ductiles, etc.) [37].

La limite d'élasticité des métaux polycristallins ( $\sigma_Y$ ) est reliée au diamètre des cristallites ( $d$ ) par l'équation de Hall-Petch :

$$\sigma_Y = \sigma_0 + A d^{-1/2},$$

où  $\sigma_0$  est la contrainte d'écoulement du monocristal et  $A$  est une constante [37]. Cette équation montre que la limite élastique augmente avec la diminution de la taille des cristallites. La diminution de la taille des cristallites mène à une résistance à la traction plus élevée sans réduire la dureté, qui se différencie d'autres méthodes de renforcement telles que le traitement thermique. Dans plusieurs systèmes, les déformations mènent à l'amélioration des propriétés mécaniques et chimiques. Par exemple, les défauts peuvent agir comme un point de nucléation pour une réaction chimique (telle que l'hydrogénation) tandis que les joints de grains peuvent agir plutôt comme des chemins de diffusion rapide [30]. Les effets des déformations plastiques sévères sur les hydrures métalliques ont été jusqu'ici relativement peu étudiés. Pour modifier la microstructure des alliages, il existe plusieurs méthodes, illustrées au Tableau 1.

**Tableau 1 : Principales méthodes de déformations plastiques sévères [38]**

Méthodes	Représentation schématique	Déformation plastique équivalente
Pressage angulaire par canal perpendiculaire (ECAE), Segal, 1977		$\varepsilon = n \frac{2}{\sqrt{3}} \cot \varphi$
Compression cyclique d'extrusion (CEC), J. et M. Richert, Zasadzinski, Korbel, 1979		$\varepsilon = 4n \ln \left( \frac{D}{d} \right)$
Torsion à haute pression (HPT), Valley et al., 1989		$\varepsilon = \frac{\tan \gamma}{\sqrt{3}}$
Matriçage cyclique (CCDF), Ghosh, 1988		$\varepsilon = n \frac{2}{\sqrt{3}} \ln \left( \frac{H}{W} \right)$
Laminage à froid (CR), Saito, Tsuji, Utsunomiya, Sakai, 1998		$\varepsilon = n \frac{2}{\sqrt{3}} \ln \left( \frac{T}{t} \right)$
Ondulation et redressement répétés (RCS), Zhu, Lowe, Jlang, Huang, 2001		$\varepsilon = n \frac{4}{\sqrt{3}} \ln \left( \frac{r+t}{r+0.5t} \right)$

Les trois techniques les plus utilisées pour les hydrures métalliques sont le pressage angulaire par canal perpendiculaire (ECAE), la torsion à haute pression (HPT) et le laminage à froid (CR). Elles ont été appliquées notamment pour traiter des alliages à base de magnésium pour le stockage de l'hydrogène [39]. Les matériaux résultants de ces procédés ont une taille moyenne de cristallites inférieure à 1  $\mu\text{m}$ . Le laminage à froid (CR) sera approfondi en détail à la section 3.1.2 parce que ce projet de maîtrise porte en particulier sur cette technique.

## **Chapitre 3 : Méthodologie et présentation des résultats**

### **3.1 Synthèse et caractérisation des matériaux**

Dans le domaine de la science des matériaux, il est primordial de déterminer avec exactitude la façon dont les expériences ont été effectuées, mais aussi avec quels outils et procédés les résultats ont été obtenus. Ce chapitre présente les deux méthodes de synthèse et les trois méthodes de caractérisation utilisées lors de ce projet de recherche.

#### **3.1.1 Le broyage mécanique**

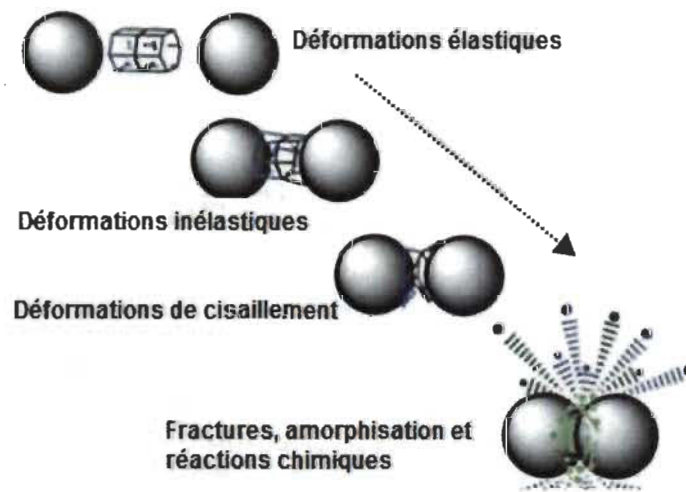
Le broyage mécanique est une technique de synthèse et de préparation des matériaux qui consiste à mettre des éléments ou alliages dans un creuset avec des billes et de mettre le tout en mouvement afin de créer des collisions. Durant le procédé, les particules se soudent, se fracturent, se mélangent et se ressoudent entre elles permettant ainsi de synthétiser de nouveaux alliages; de réduire la taille des particules et/ou d'obtenir un matériau nanostructuré. De nouvelles propriétés mécaniques et chimiques d'un matériau peuvent ainsi être obtenues. À ce stade-ci, il est important de différencier le broyage mécanique de la mécano-synthèse. Lorsqu'un mélange de poudres de différents métaux ou alliages est broyé pour former un nouvel alliage homogène, il est question de mécano-synthèse. D'un autre côté, le broyage mécanique représente le broyage de poudres ayant des compositions uniformes, comme c'est le cas pour des métaux purs et intermétalliques, où le but est de réduire la taille des particules et/ou d'obtenir une nanostructure.

La mécano-synthèse a été développée à partir d'une nécessité industrielle en 1966, où des superalliages à base de nickel devaient être synthétisés pour le

domaine aérospatial [40-42]. Ces alliages ayant des propriétés mécaniques très spécifiques ne pouvaient pas être synthétisés par fusion. À la fin du 20<sup>e</sup> siècle, la mécano-synthèse est devenue une technique reconnue pour la préparation d'alliages métalliques, céramiques et de composites dans plusieurs sphères scientifiques. Dans le domaine du stockage de l'hydrogène, ce procédé a été appliqué pour la première fois, vers la fin des années 1980, pour la synthèse du  $Mg_2Ni$  [43]. Depuis sa découverte, cette technologie a connu un succès universel pour la préparation et le traitement des hydrures métalliques. Quant au broyage mécanique, les premières expériences positives avec les hydrures métalliques remontent aussi à peu près dans les mêmes années. Les déformations, la création de nouvelles surfaces ainsi que l'augmentation de la température locale durant le broyage aident la diffusion et permettent la formation de nouveaux alliages avec les éléments présents lors du broyage. Après un certain temps, les particules sont fortement déformées et les défauts cristallins apparaissent tels que des fissures, dislocations, lacunes, défauts d'empilement, etc. Tout ceci est accompagné d'une augmentation du nombre de joints de grains, ce qui peut favoriser la diffusion de l'hydrogène dans les hydrures métalliques [7]. Bien que le mécanisme exact du broyage mécanique doive être déterminé cas par cas, il semble qu'il est réalisé principalement par les changements de structure et la haute pression mécanique générée dans l'échantillon pendant le broyage.

Durant le broyage, les particules de poudre sont aplaties, soudées à froid, fracturées et ressoudées. C'est un processus complexe et diversifié qui survient dans le creuset lorsque le matériel est coincé entre les billes et les parois. La force de l'impact déforme les particules et crée de nouvelles surfaces. Quand ces nouvelles surfaces entrent en contact les unes aux autres, elles se soudent ensemble. Afin d'empêcher l'oxydation, le broyage est mené dans une atmosphère de gaz inerte telle que l'argon. Les changements dans un solide cristallin soumis à des contraintes mécaniques commencent par les déformations élastiques. Lorsque la charge augmente, les déformations élastiques se transforment en déformations plastiques irréversibles qui sont suivies par des

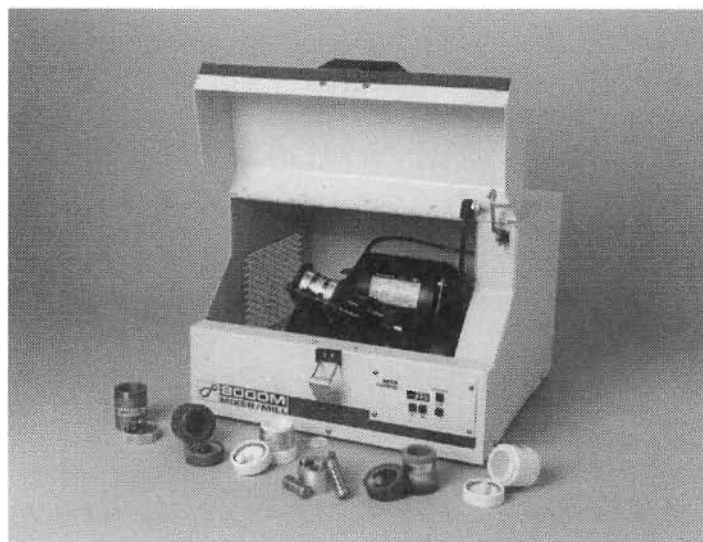
fractures et/ou l'amorphisation du matériel tel qu'indiqué à la Figure 7. Ces déformations plastiques apparaissent généralement à partir de contrainte de cisaillement parallèle à la face du matériel à l'opposé des fractures qui arrivent sous contrainte normale à la face. Un broyage mécanique prolongé peut aussi détruire la cristallinité du matériel menant ainsi à l'amorphisation partielle ou complète.



**Figure 7 : Mécanisme de déformation du broyage mécanique à billes [44]**

Dans le cadre de la présente étude, le broyage mécanique a été effectué uniquement afin de le comparer avec le laminage à froid. Le broyeur utilisé est un « SPEX 8000M Mixer-Mill », illustré à la Figure 8. Son mouvement oscillatoire aller et retour est approximativement de 1080 cycles par minute [45] et est combiné avec des mouvements latéraux. À chaque oscillation du creuset, les billes s'entrechoquent entre elles ou avec les parois du creuset, ce qui broie et mélange l'échantillon. Des additifs, connus aussi sous le nom d'agents de contrôle, tels que des sels ou des acides peuvent être également rajoutés dans le but de prévenir le collage du matériel dans le creuset. Étant donné que l'amplitude du mouvement est d'environ 5 cm et que la vitesse est d'à peu près 1080 cycles par minute, la vitesse des billes est élevée (de l'ordre de 5 m/s), et par conséquent, la force d'impact est exceptionnellement grande [46]. Donc, ce broyage est dit hautement énergétique, car les collisions se font à des vitesses plus grandes qu'avec d'autres

types de broyeurs. La haute pression générée dans le matériel coincé entre les billes et les parois du creuset peut atteindre plusieurs GPa [47], facilitant ainsi les transformations chimiques dans les matériaux.



**Figure 8 : Broyeur mécanique à billes « SPEX 8000M » [48]**

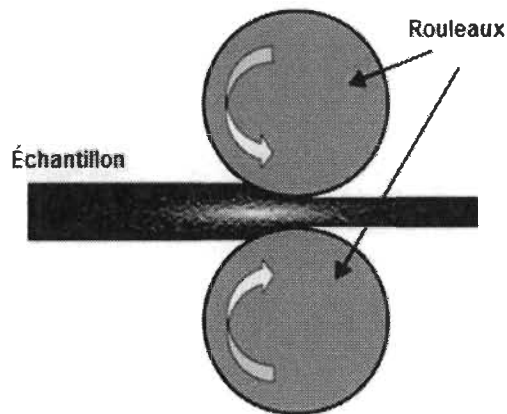
Avant de débuter le broyage, le ratio massique de billes versus échantillon, l'atmosphère présente ainsi que le temps de broyage sont déterminés. Pour nos expériences, le ratio massique entre échantillon et billes était d'environ 1:10 pour une masse d'échantillon de 3 grammes. L'atmosphère à l'intérieur du creuset était de l'argon, la température externe était ambiante, le temps de broyage était soit 15 ou 60 minutes et aucun additif n'a été ajouté dans le creuset.

### **3.1.2 Le laminage à froid**

Le laminage à froid consiste à faire passer une feuille ou de la poudre d'un ou de plusieurs éléments entre deux rouleaux compresseurs. C'est une technique qui est largement utilisée dans l'industrie, car elle permet de fabriquer des matériaux à grande échelle. Les déformations introduites dans les matériaux par le laminage à froid peuvent améliorer leurs propriétés mécaniques telles qu'une meilleure résistance à la traction. D'après Saito et al. [49, 50], il est clair que le laminage

répété cause des cristallites ultrafines et une augmentation de la résistance. Les mécanismes responsables de ces effets sont la déformation de cisaillement sévère en dessous de la surface et la création de nouvelles interfaces. Dans notre procédure expérimentale, une fois l'échantillon laminé, il est coupé en deux selon la longueur, empilé et laminé jusqu'au nombre final de laminages désirés [51]. Un schéma de ce procédé est présenté à la Figure 9.

Le laminage à froid a aussi été récemment utilisé pour la synthèse d'hydrures métalliques. En effet, Pedneault et al. [52] ont produit du  $Mg_2Ni$  et du nickel sans la formation de  $MgNi_2$  avec le laminage à froid suivi d'un traitement thermique à partir de feuilles de Mg et de Ni. D'autres alliages à base de Mg ont aussi été synthétisés avec cette méthode pour le stockage de l'hydrogène [53-55]. Le laminage à froid répété peut aussi produire des composés nanocristallins et ultimement des composés amorphes. Il pourrait même être utilisé pour synthétiser des nanocomposites et des électrodes négatives pour les batteries Ni-MH.



**Figure 9 : Schéma du laminage [56]**

Les effets du laminage à froid sur les propriétés de sorption de l'hydrogène ont été étudiés sur des alliages de magnésium et de cubique à corps centré à base de titane [30, 39, 57, 58]. Pour les alliages à base de titane, le laminage s'est avéré concluant puisque la première absorption de ces alliages laminés a été plus rapide. Malheureusement, cet effet positif disparaît après quelques cycles d'absorption et de désorption quand le matériel retourne à son état initial [57]. L'hydruire de

magnésium ( $\text{MgH}_2$ ) laminé a aussi démontré des cinétiques semblables à celui broyé. Les propriétés de sorption de l'hydrogène de l'alliage  $\text{TiV}_{1.6}\text{Mn}_{0.4}$  laminé à froid ont aussi été comparées avec le broyage mécanique à billes par Couillaud et al. [59]. Cette dernière étude a démontré que le laminage à froid et le broyage mécanique sont deux techniques ayant des effets similaires, c'est-à-dire qu'elles réduisent la taille des cristallites et les paramètres de maille de l'alliage sans changer sa structure cristalline. Bref, les déformations causées par le laminage à froid sont assez similaires à ceux introduits par le broyage mécanique, ce qui peut expliquer les similitudes entre ces deux techniques.

Ces dernières études ont démontré que les déformations plastiques sévères peuvent améliorer significativement la cinétique d'absorption et de désorption d'hydrogène dans certains matériaux [57]. La raison exacte de cette amélioration n'est pas totalement déterminée, mais il est fort probable que les défauts générés par la déformation plastique servent de point de nucléation pour l'hydruration. Le laminage offre donc un moyen simple et économique de modifier les alliages pour augmenter la vitesse des premières cinétiques de sorption. Cette méthode est particulièrement attrayante comparée au broyage mécanique, car elle est facilement extensible à grande échelle, produit une plus faible concentration d'impuretés et nécessite une demande en énergie moindre.

À l'Institut de recherche sur l'hydrogène, il y a deux appareils de laminage à froid de marque « Durston DRM 130 » modifiés pour le laminage vertical, un qui est utilisé à l'air et l'autre utilisé dans une boîte à gants sous argon (voir Figure 10).





**Figure 10 : Appareil de laminage à froid sous argon**

Le fonctionnement de cette boîte à gants est simple, une circulation d'argon est en tout temps maintenue à l'intérieur. Le gaz arrive en bas de la boîte et un trou à l'extrémité supérieure laisse sortir l'air au début et finalement l'argon, car l'argon est plus lourd que l'air. Après quelques heures, il est assumé qu'il ne reste que de l'argon. Pour valider cette hypothèse, un test a été effectué. Il s'agit d'allumer à l'intérieur de la boîte à gants une ampoule électrique à incandescence, préalablement cassée avec le filament intact. Le filament a besoin d'une atmosphère inerte pour empêcher l'oxydation et garder son intégrité. Selon Mao et al. [60], il existe une loi de puissance entre la durée de vie du filament ( $\tau_x$ ) et la concentration des impuretés ( $C_x$ ) telle que :

$$\tau_x = AC_x^{-\gamma},$$

où  $\tau_x$  est en secondes,  $x = \text{O}_2$  ou  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $C_x$  est en ppm,  $A$  et  $\gamma$  sont des constantes positives dépendantes du type d'impureté. Pour  $x = \text{O}_2$ ,  $A = 3.0 \times 10^4$  et  $\gamma = 0.80$  et pour  $x = \text{H}_2\text{O}$ ,  $A = 2.0 \times 10^3$  et  $\gamma = 0.78$ . D'après cette dernière équation et le fait que la durée de vie du filament a été mesurée comme étant d'environ 420 secondes, la conclusion est que lors de l'expérimentation les concentrations étaient :  $C_{\text{O}_2} < 300$  ppm et  $C_{\text{H}_2\text{O}} < 20$  ppm.

Certaines expériences ont été effectuées à l'air et d'autres sous argon. Le  $\text{LaNi}_5$  a été laminé 5x, 12x et 25x sous atmosphère inerte et il a été aussi laminé 12x à l'air. Tous les laminages ont été faits en plaçant la poudre de  $\text{LaNi}_5$  entre deux plaques d'acier inoxydable #316 dans le but de prévenir la contamination. La poudre une fois aplatie tombe verticalement dans un plateau. Après seulement un laminage, la poudre se consolide en plaquettes fragiles. Les plaquettes sont ensuite collectées, cassées et laminées encore jusqu'au nombre final de laminages désirés. L'épaisseur des plaquettes finales varie entre 0.40 et 1.20 mm (1x à 25x).

### **3.1.3 La titration de l'hydrogène**

Dans le domaine du stockage de l'hydrogène, l'appareil de titration de l'hydrogène est un incontournable, car il caractérise les propriétés thermodynamiques et cinétiques de sorption de l'hydrogène dans un alliage. Entre outre, il permet de mesurer des cinétiques d'absorption et de désorption (concentration d'hydrogène en fonction du temps), des courbes PCT isothermes pour situer les plateaux de pression (pression en fonction de la concentration d'hydrogène), des cycles répétés et des rampes en température.

Cet appareil de type Sievert a été fabriqué à l'Institut de recherche sur l'hydrogène. Il est conçu d'une partie de tuyauterie et d'une partie électronique. La partie électronique est constituée essentiellement d'un système de contrôle et d'acquisition de données relié à un ordinateur pour le traitement des données. La

The screenshot displays the 'COPÉRATION MANUEL' software interface, which is a graphical user interface for a laboratory system. The interface features a central piping diagram with various components and valves. On the left side, there is a section for 'Hydrogène' with a 'Régulateur de débit' (flow regulator) and a 'Sortie d'évacuation' (evacuation outlet). Below this, a 'Pompe à vide' (vacuum pump) is connected to the system. The main horizontal pipe is labeled 'Pression absolue (0-360)' and 'Jauge différentielle' (differential gauge). On the right side, there is a 'Four en place' (oven in place) and a 'Vanne manuelle' (manual valve). The interface also includes two large digital displays showing temperatures: '34,8' for 'Température de la chambre' (chamber temperature) and '350,0' for 'Température du four' (oven temperature). At the bottom, there is a status bar with 'Étape active' (active step) and 'Absorption' and 'Attente arrêt' (waiting for stop) indicators, along with a 'MODE AUTO.' button.

L'entrée en hydrogène est connectée sur une bouteille d'hydrogène comprimé. La sortie d'évacuation sert à vidanger l'hydrogène en excès. Pour des raisons de sécurité, l'hydrogène évacué est envoyé directement sur le toit de l'édifice. Ce n'est qu'une fois la pression d'hydrogène en dessous de 120 kPa que la pompe à vide peut être utilisée. Les côtés référence et échantillon ont des volumes identiques. Le côté référence sert de pression de référence par rapport à la pression du côté échantillon. Lorsqu'une diminution ou une augmentation en pression survient du côté échantillon (respectivement absorption ou désorption), elle est mesurée avec la jauge différentielle. À l'extrémité du côté échantillon, il y a un tuyau flexible où vient se fixer un porte-échantillon. Ce porte-échantillon est fait d'une valve manuelle, d'un tuyau et d'un réacteur. C'est dans le réacteur que l'échantillon est inséré pour l'expérience et tout dépendamment de la réactivité des échantillons avec l'humidité ou l'oxygène, ils sont manipulés à l'intérieur

d'une boîte à gants sous atmosphère d'argon. Une fois le porte-échantillon prêt, il est placé sur l'appareil de titration d'hydrogène et chauffé à la température désirée à l'aide d'un four ou d'un bain à circulation. À l'extrémité du côté référence, il y a un petit tuyau de même volume que le porte-échantillon et qui est en tout temps à la même température que l'échantillon, c'est le volume de référence.

Au cours d'une expérience, le système est rempli à une pression donnée. Lorsque l'échantillon absorbe de l'hydrogène, une diminution de pression du côté échantillon est enregistrée sur la jauge de pression. Dans le cas de la désorption, il y a une augmentation de pression. Les valeurs de ces différences de pression sont utilisées pour calculer la quantité d'hydrogène absorbé ou désorbé par l'échantillon selon sa masse [61].

Les courbes présentées dans ce mémoire sont toutes des cinétiques d'absorption et de désorption, c'est-à-dire que le pourcentage massique d'hydrogène est mesuré en fonction du temps.

### **3.1.4 La diffractométrie des rayons X**

La diffractométrie des rayons X est une méthode de caractérisation connue et utilisée depuis plusieurs décennies dans le domaine des matériaux. Elle est basée sur la diffraction des rayons X par la matière.

La radiation frappant un objet peut être soit diffusée et/ou absorbée. Lorsque la diffusion est parfaitement élastique, c'est-à-dire qu'il n'y a aucune perte d'énergie, la longueur d'onde de la radiation incidente reste inchangée. Les réseaux réguliers d'atomes dans un cristal interagissent élastiquement avec la radiation, qui est de l'ordre de la distance interréticulaire dans la maille, produisant ainsi un patron de diffraction. Les angles de diffraction et les intensités des pics déterminent la structure cristalline. Une phase cristalline produit toujours

un patron de diffraction caractéristique et propre à elle comme une empreinte digitale.

Les pics de diffraction représentent les directions ou plans cristallographiques où les interférences constructives sont déterminées par la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin \theta.$$

Dans cette équation,  $n$  est l'ordre de diffraction (nombre entier, normalement 1),  $d$  est la distance interréticulaire, c'est-à-dire la distance entre deux plans cristallographiques,  $\theta$  est l'angle entre le rayon incident et la surface de l'échantillon et  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X [62].

Les indices de Miller sont utilisés pour représenter les différents plans cristallographiques selon la notation  $(hkl)$ . La distance interréticulaire est une fonction des indices de Miller et des paramètres de maille du réseau cristallin, donc est dépendante de chaque structure cristalline.

Dans cette étude, l'échantillon est préparé sous forme de poudre à l'aide d'un pilon et d'un mortier. Il est ensuite placé sur une lamelle de verre où un film mince de vaseline a été préalablement déposé en surface. Cette lamelle de verre, contenant l'échantillon, est placée à son tour sur un porte-échantillon. Avec une lamelle de verre plus épaisse, l'échantillon est aplati pour avoir un plan de diffraction approprié. Le porte-échantillon est installé sur le diffractomètre et tourne sur lui-même pour compenser les effets de texture. Le diffractomètre utilisé est un « Bruker D8 Focus » tel que présenté à la Figure 12. Les radiations incidentes sont des radiations monochromatiques de cuivre ( $\text{Cu K}\alpha_1$  où  $\lambda = 1.5406$  nm). La source des radiations est fixe tandis que le détecteur est mobile. L'angle entre le rayon incident et la surface de l'échantillon est  $\theta$  et l'angle entre le rayon incident et le détecteur est  $2\theta$ . C'est la configuration de Bragg-Brentano où le détecteur est toujours en angle de Bragg.

L'échantillon est polycristallin, c'est-à-dire qu'il contient un nombre élevé de petits cristaux (cristallites) ayant des orientations aléatoires. Lorsque les radiations frappent un tel échantillon, un patron de diffraction est produit par le détecteur et il est enregistré dans l'ordinateur.



**Figure 12 : Diffractomètre « Bruker D8 Focus » [64]**

La distance interréticulaire dépend de la taille de la maille élémentaire et des indices de Miller. Elle détermine la position des pics d'intensité. L'intensité de chaque pic est causée par la structure cristalline, la position des atomes dans la maille élémentaire et leur vibration thermique. La largeur et la forme des pics dépendent des conditions de mesure (géométrie de l'appareil, largeur des fentes) et des propriétés de l'échantillon telles que les microdéformations et la taille des cristallites [63].

Après l'acquisition, un patron de diffraction de l'intensité (unité arbitraire) en fonction de l'angle  $2\theta$  est obtenu. Pour déterminer la composition des phases présentes dans l'échantillon, le logiciel EVA peut être utilisé en première approximation. Pour ce faire, le patron obtenu est comparé avec la banque de

données existantes « PDF<sup>3</sup> Database ». Afin de déterminer précisément les paramètres cristallographiques comme les abondances de phases, les paramètres de maille, la position des atomes et leurs occupations, la taille des cristallites et les microdéformations, un affinement Rietveld est effectué sur le patron en utilisant le logiciel TOPAS avec une approche fondamentale des paramètres.

### **3.1.5 La microscopie électronique à balayage**

Le microscope électronique à balayage utilise un faisceau d'électrons hautement énergétiques pour générer une variété de signaux à la surface du matériau. Le principe est qu'un électron du faisceau entre en contact inélastique (énergie cinétique non conservée) avec un électron d'un atome dans le matériau. C'est-à-dire que l'électron incident va changer de direction et transférer une partie de son énergie à l'atome. À cause de ce surplus d'énergie, l'atome deviendra excité (un de ces électrons sera à un niveau excité) ou ionisé (un électron quitte l'atome). Une partie de l'énergie cinétique peut être aussi transférée en énergie vibrationnelle des atomes (phonons), ce qui provoque l'effet de chaleur. Les électrons diffusés inélastiquement génèrent un signal provenant de l'échantillon qui peut être enregistré et amplifié. Une image est formée en balayant le faisceau à travers la surface de l'échantillon. Le signal le plus communément utilisé est celui des électrons secondaires, mais des photons (rayons X caractéristiques), des électrons rétrodiffusés hautement énergétiques, de la lumière visible (cathodoluminescence) et de la chaleur peuvent aussi être utilisés pour obtenir diverses informations microstructurales. Les électrons secondaires sont utilisés principalement pour visualiser la morphologie et la topographie des échantillons et les électrons rétrodiffusés pour illustrer les contrastes des différentes phases présentes [62, 64].

---

<sup>3</sup>« Powder Diffraction File »

La microscopie a été effectuée au centre de recherche sur les matériaux lignocellulosiques de l'Université du Québec à Trois-Rivières avec un microscope électronique à balayage de type « Jeol JSM-5500 ». Cet appareil peut donner de l'information sur l'échantillon analysé tel que la morphologie et la composition chimique. Dans le cas de cette étude, il a été utilisé uniquement pour déterminer la morphologie des échantillons. Des images de grossissement entre 100x et 10 000x ont été obtenues avec cet appareil. Avant l'analyse, les échantillons ont été pulvérisés d'un dépôt d'or de 37 nm avec un appareil « POLARON SC 7620 » dans le but d'augmenter leur conductivité.



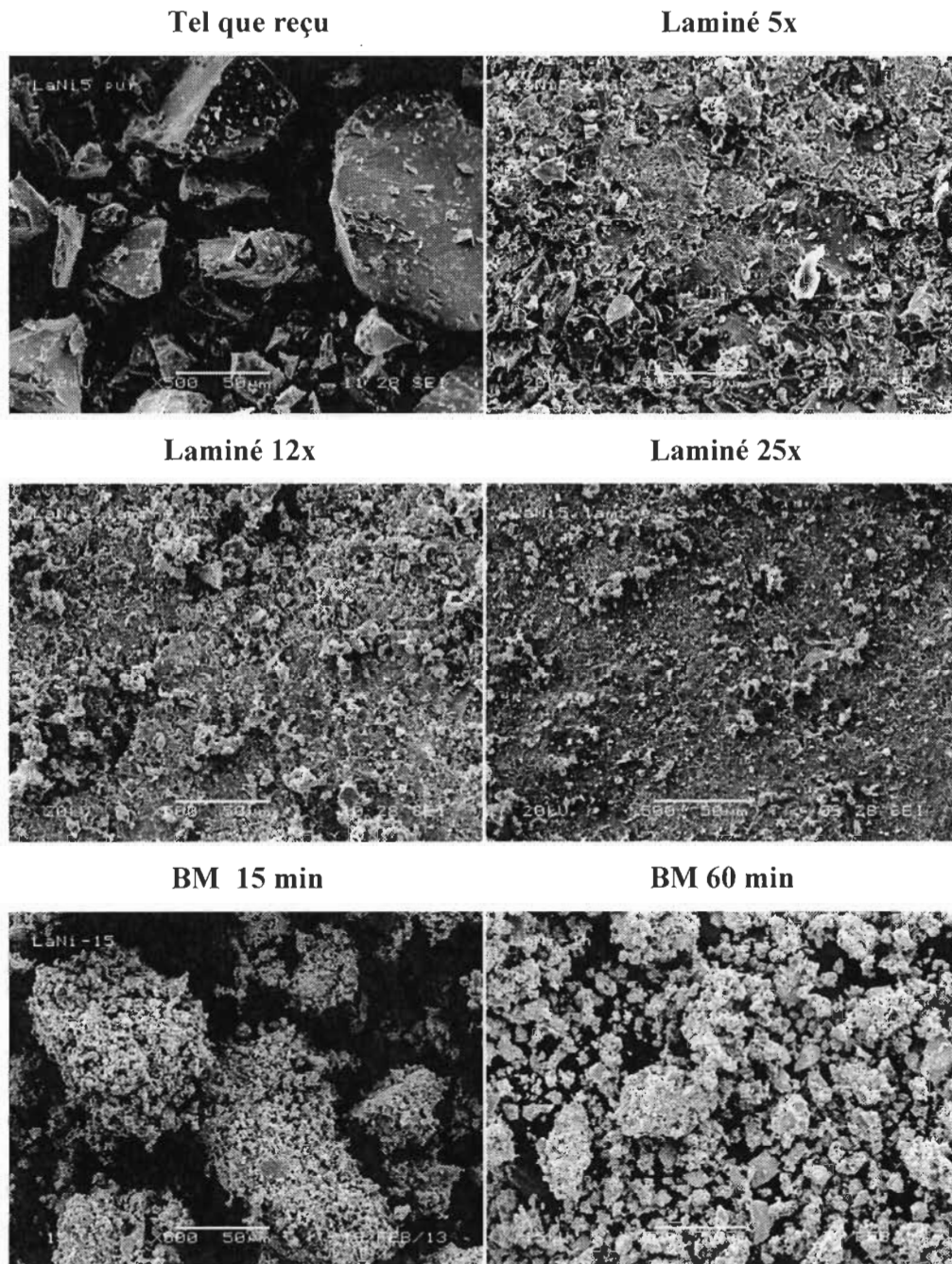
## 3.2 Résultats

Dans cette section, les principaux résultats obtenus lors de ce travail de recherche seront présentés. Il y aura comparaison entre le  $\text{LaNi}_5$  laminé et broyé mécaniquement. Les différents échantillons seront respectivement appelés comme suit : Tel = Tel que reçu, Lam 5 = Laminé 5x, Lam 12 = Laminé 12x, Lam 25 = Laminé 25x, BM 15 = Broyé mécaniquement 15 minutes et BM 60 = Broyé mécaniquement 60 minutes. Les comparaisons des morphologies, structures cristallines et cinétiques de sorption de l'hydrogène seront exposées respectivement dans les sections 3.2.1, 3.2.2 et 3.2.3. Il est important de noter que le laminage et le broyage exposés dans ces sections ont été faits sous une atmosphère d'argon à température pièce. Quant à la section 3.2.4, les résultats des cinétiques de sorption de l'hydrogène seront présentés pour différents échantillons laminés 12x dans l'air à température pièce.

### 3.2.1 Morphologie

La morphologie de six différents échantillons de  $\text{LaNi}_5$  est présentée à la Figure 13. Premièrement, la taille des particules du  $\text{LaNi}_5$  sans aucun traitement est environ de 20  $\mu\text{m}$  à 200  $\mu\text{m}$ . Après un laminage, la poudre s'unifie sous la forme de plaquettes. Plus l'échantillon est laminé, et plus ces plaquettes deviennent rigides et épaisses. À l'échelle microscopique, en laminant le  $\text{LaNi}_5$  5x, les particules de l'échantillon s'agglomèrent en microplaquettes superposées. Par la suite, en laminant davantage, ces microplaquettes deviennent uniformément aplaties et orientées. La taille des microplaquettes diminue, car ce procédé induit de fortes contraintes mécaniques qui se traduisent par l'apparition de microfissures dans l'échantillon. Dans le cas du broyage mécanique, celui-ci produit une réduction importante de la taille des particules avec une morphologie différente. Les particules sont alors formées d'une agglomération de petites sphères de taille variant de 1 à 10  $\mu\text{m}$ . Après 15 minutes de broyage mécanique, la

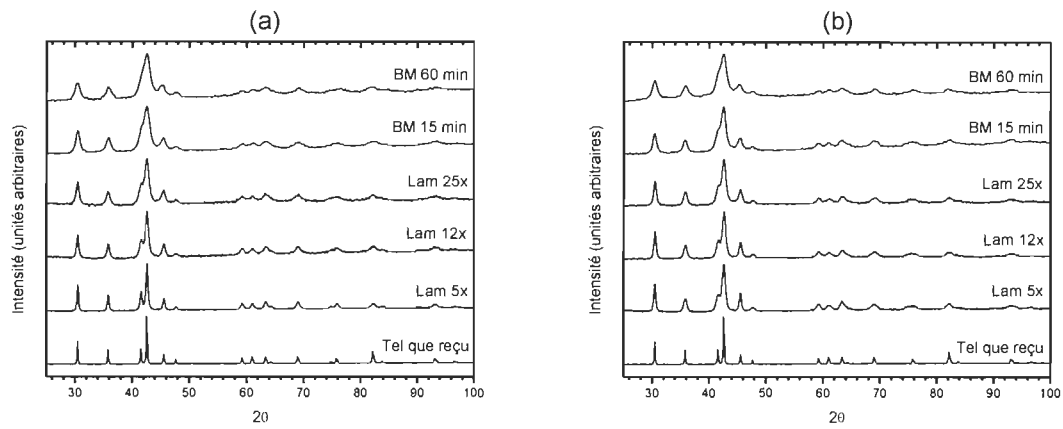
taille des particules est de 50 à 150  $\mu\text{m}$  et après 60 minutes, elle est réduite allant de 5 à 50  $\mu\text{m}$ .



**Figure 13 : Images de microscopie électronique des échantillons de LaNi5 : tel que reçu, laminés et broyés. L'échelle en bas de chaque image représente 50  $\mu\text{m}$  et le grossissement est de 500x.**

### 3.2.2 Cristallographie

Les Figures 14(a) et (b) montrent respectivement les patrons de diffraction des échantillons laminés et broyés mécaniquement, avant et après hydrogénation. Tous ces patrons exposent uniquement la présence de la structure de  $\text{LaNi}_5$ . D'après ces deux graphiques, il est observé que le laminage et le broyage mécanique augmentent la largeur des pics de diffraction, ce qui signifie une réduction de la taille des cristallites.



**Figure 14 : Patrons de diffraction des échantillons de  $\text{LaNi}_5$  tel que reçu, laminés et broyés mécaniquement (a) avant hydrogénation (b) après deux cycles d'hydrogénation**

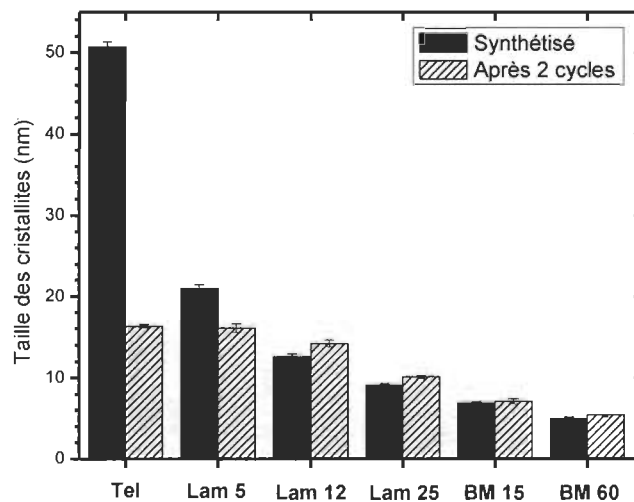
La taille des cristallites a été évaluée par l'affinement Rietveld et les résultats sont présentés au Tableau 2 et reportés graphiquement à la Figure 15. L'échantillon tel que reçu montre une réduction importante de la taille de ses cristallites après deux cycles d'hydrogénation. L'inclusion de l'hydrogène dans le matériel induit une expansion de la maille ce qui cause une certaine déformation. Quand les atomes d'hydrogène sortent de la maille, cette déformation est relâchée, ce qui réduit la taille des cristallites.

Le laminage à froid réduit la taille des cristallites proportionnellement au nombre de laminages. Cependant, le broyage mécanique est plus efficace que le laminage pour réduire la taille des cristallites. Il convient de noter qu'après seulement deux cycles d'hydrogénation, la taille des cristallites a tendance à converger vers une

valeur commune pour tous les échantillons. Cela peut indiquer qu'il existe une taille minimale de cristallite pour cet alliage.

**Tableau 2 : Taille des cristallites du LaNi<sub>5</sub> avant et après hydrogénation**

Échantillons	Synthétisé (nm)	Après deux cycles d'hydrogénation (nm)
Tel que reçu	50.7 ± 0.6	16.3 ± 0.2
Laminé 5x	21.0 ± 0.4	16.1 ± 0.5
Laminé 12x	12.6 ± 0.3	14.2 ± 0.4
Laminé 25x	9.1 ± 0.2	10.1 ± 0.2
BM 15 min	6.9 ± 0.2	7.1 ± 0.3
BM 60 min	5.0 ± 0.2	5.4 ± 0.2



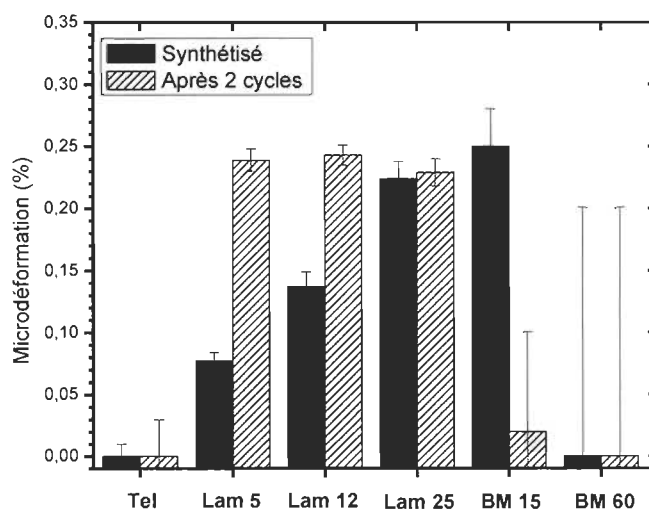
**Figure 15 : Évolution de la taille des cristallites**

Dans le cadre de cette étude, la microdéformation des échantillons a été étudiée dans le but d'analyser son lien avec le laminage à froid et le broyage mécanique. Elle représente essentiellement la déformation microscopique de la maille élémentaire en pourcentage ( $\varepsilon = \Delta l/l_0$ ). En effet, la distorsion de la maille peut être représentée par un changement de la microdéformation et des paramètres de maille [65]. Ce paramètre cristallographique est reporté dans le Tableau 3 et à la Figure 16. L'échantillon de LaNi<sub>5</sub> tel que reçu n'a aucune déformation avant et

après hydrogénation. Par contre, en laminant, la microdéformation augmente avec le nombre de laminages. Après deux cycles d'hydrogénation, la microdéformation est essentiellement la même pour les trois échantillons laminés. Dans le cas du broyage mécanique, un court temps de broyage augmente la microdéformation, mais elle revient à zéro pour un long temps de broyage. Il est aussi intéressant de constater que pour l'échantillon broyé 15 minutes, l'hydrogénation relâche totalement la déformation. La microdéformation résiduelle dans les échantillons laminés indique que même après quelques cycles d'hydrogénation, il y a encore une contrainte mécanique dans ces échantillons.

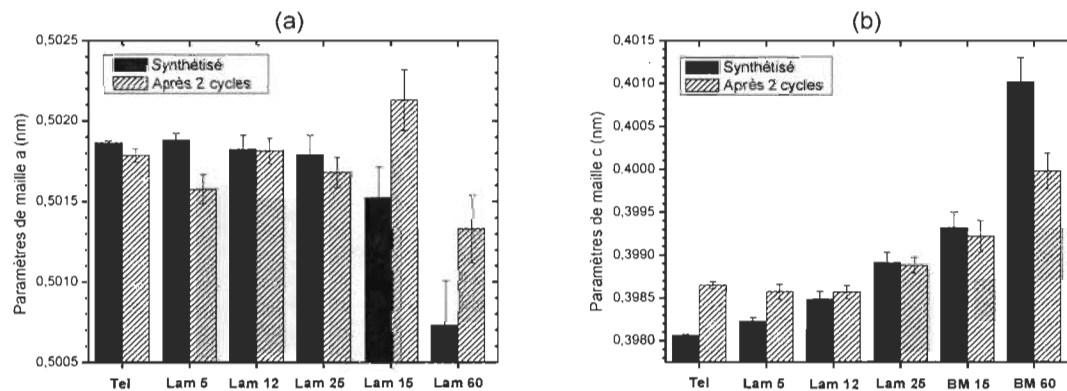
**Tableau 3 : Microdéformation du LaNi5**

<b>Échantillons</b>	<b>Synthétisé (%)</b>	<b>Après deux cycles d'hydrogénation (%)</b>
Tel que reçu	$0.00 \pm 0.01$	$0.00 \pm 0.03$
Laminé 5x	$0.077 \pm 0.007$	$0.239 \pm 0.009$
Laminé 12x	$0.137 \pm 0.012$	$0.243 \pm 0.008$
Laminé 25x	$0.224 \pm 0.014$	$0.229 \pm 0.011$
BM 15 min	$0.25 \pm 0.03$	$0.02 \pm 0.08$
BM 60 min	$0.0 \pm 0.2$	$0.0 \pm 0.2$



**Figure 16 : Évolution de la microdéformation**

Le  $\text{LaNi}_5$  a une structure cristalline de type hexagonale compacte qui est représentée à l'Appendice A [66]. Cependant, dans le cas de cet alliage, le paramètre de maille «  $a$  » est plus grand que le «  $c$  », signifiant ainsi que le  $\text{LaNi}_5$  a une structure hexagonale aplatie. Les Figures 17(a) et (b) donnent l'évolution des paramètres de maille de tous les échantillons avant et après hydrogénation. Il est clair que le laminage a pour effet de diminuer le paramètre de maille «  $a$  » et d'augmenter le paramètre «  $c$  ». En ce qui concerne le broyage mécanique, les variations vont dans la même direction, mais avec une amplitude plus élevée. Après deux cycles d'hydrogénation, le paramètre «  $c$  » affiche toujours le même comportement qu'avant cyclage tandis que le paramètre «  $a$  » n'a pas de tendance spécifique. Ces résultats obtenus sur la structure cristalline du  $\text{LaNi}_5$  sont compatibles avec ceux de Joseph et al. [67], qui ont aussi observé que l'augmentation du temps de broyage entraîne une réduction de la taille des cristallites, une diminution du paramètre de maille «  $a$  » et une augmentation du paramètre de maille «  $c$  ».

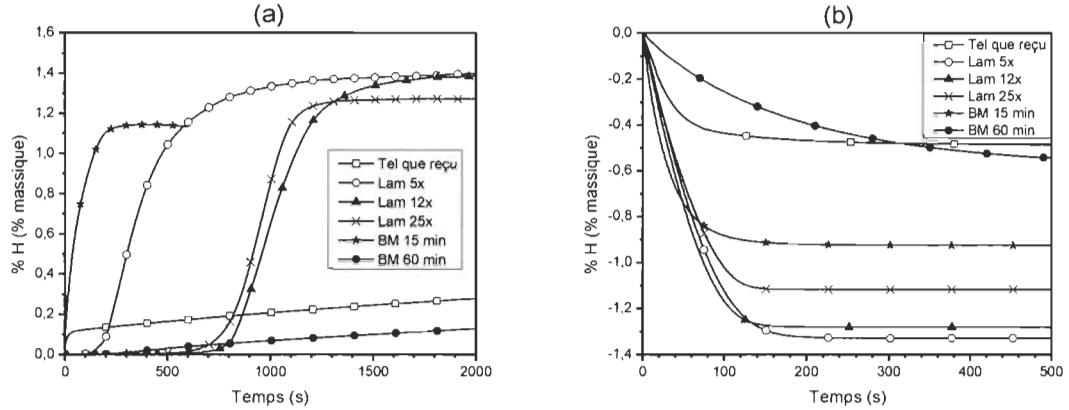


**Figure 17 : Évolution des paramètres de maille du  $\text{LaNi}_5$  tel que synthétisé et après deux cycles d'hydrogénation : (a) paramètres de maille «  $a$  » (b) paramètres de maille «  $c$  »**

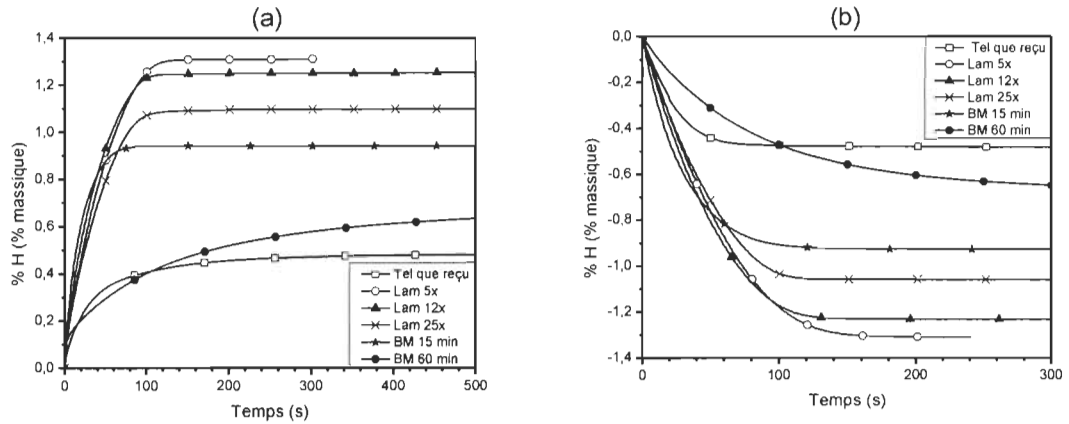
### 3.2.3 Cinétiques d'absorption et de désorption de l'hydrogène

La Figure 18(a) montre les courbes de première hydrogénation de tous les échantillons de  $\text{LaNi}_5$  à 323 K sous 1 500 kPa d'hydrogène. L'échantillon tel que reçu est très difficile à activer sous ces conditions. Un broyage mécanique de 15 minutes réduit considérablement le temps d'activation par l'absence d'une période d'incubation, mais une perte de capacité est aussi constatée. Le broyage de 60 minutes détériore grandement l'activation puisque cet échantillon est maintenant plus difficile à activer que l'échantillon tel que reçu. La réduction de capacité avec le broyage prolongé a aussi été rapportée par Joseph et al. [68, 69].

Dans le cas du laminage, il réduit radicalement le temps d'activation du  $\text{LaNi}_5$ . L'échantillon laminé 5x a un temps d'incubation plus court que les échantillons laminés 12x et 25x. Par ailleurs, l'échantillon laminé 25x montre une perte en capacité. Bien que le temps d'activation des échantillons laminés soit plus long que pour l'échantillon broyé 15 minutes, ils montrent des capacités plus grandes que l'échantillon broyé. De plus, la cinétique intrinsèque (la pente de la courbe) est la même pour les échantillons laminés et l'échantillon broyé 15 minutes. Les différences entre les échantillons laminés et l'échantillon broyé 15 minutes sont la période d'incubation et la capacité. Les courbes de première désorption sont présentées à la Figure 18(b). Elles révèlent qu'excepté l'échantillon broyé 60 minutes, les cinétiques de désorption sont intrinsèquement les mêmes pour tous les échantillons; la seule variation étant la capacité.



**Figure 18 : (a) Courbes de première absorption à 323 K sous 1 500 kPa d'hydrogène (b) Courbes de première désorption à 323 K sous 5 kPa d'hydrogène**



**Figure 19 : (a) Courbes de deuxième absorption à 323 K sous 1 500 kPa d'hydrogène (b) Courbes de deuxième désorption à 323 K sous 5 kPa d'hydrogène**

Les Figures 19(a) et (b) illustrent respectivement les courbes d'absorption et de désorption pour le deuxième cycle. Il est clair que tous les échantillons, excepté les échantillons tel que reçu et broyé 60 minutes, ont la même cinétique intrinsèque; la seule différence étant la capacité totale. De plus, les capacités en hydrogène des échantillons traités mécaniquement sont en ordre de taille de



cristallites. En d'autres termes, les meilleures capacités ont les plus grandes tailles de cristallites. Le  $\text{LaNi}_5$  laminé 5x est celui qui réagit le mieux à l'hydrogène, car il a la meilleure capacité réversible et le temps d'incubation le plus court.

Bref, les déformations mécaniques par broyage ou par laminage changent seulement les cinétiques dans l'étape d'activation et la capacité totale atteinte est déterminée au second cycle. Le broyage mécanique prolongé change la cinétique et la capacité totale. Ce changement de cinétique avec un long temps de broyage peut être dû à la contamination de fer provenant des dispositifs de broyage. Pour vérifier cette hypothèse, des mesures d'absorption atomique ont été effectuées sur les échantillons broyés. Les analyses ont révélé que les échantillons broyés 15 et 60 minutes avaient respectivement 0.76 et 1.77 % massique de fer. Ce sont des quantités non négligeables de fer qui pourraient être la cause des cinétiques lentes et/ou des capacités réduites des échantillons broyés mécaniquement.

#### **3.2.4 Cinétiques de sorption de l'hydrogène pour différents échantillons laminés 12x à l'air**

Durant le laminage, la poudre se solidifie en plaquettes. Mais ces plaquettes peuvent aisément être brisées et pulvérisées. Dans le but d'examiner l'effet de la consolidation de la poudre, différentes variantes de l'échantillon laminé 12x ont été sélectionnées pour être analysées en cinétique d'hydrogénation. Les détails sont donnés dans le Tableau 4. Dans cette expérience spécifique, les échantillons ont été laminés à l'air à température ambiante.

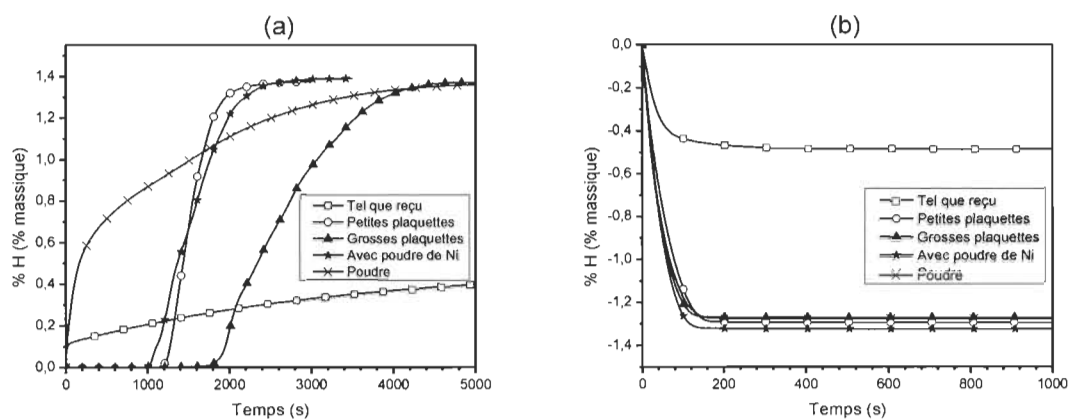
**Tableau 4 : Différents échantillons de LaNi<sub>5</sub> laminés 12x dans l'air**

Noms	Descriptions
Tel que reçu	Aucun traitement
Laminé 12x petites plaquettes	Laminé 12x Seulement les petites plaquettes ont été sélectionnées
Laminé 12x grosses plaquettes	Laminé 12x Seulement les grosses plaquettes ont été sélectionnées
Laminé 12x + poudre de Ni	Même que « Laminé 12x petites plaquettes » dans lequel 50 % massique de poudre de Ni a été ajouté pour vérifier la conductivité thermique
Laminé 12x poudre	Laminé 12x Les plaquettes ont été réduites en poudre à la main avec un pilon et un mortier

En laminant de la poudre commerciale de LaNi<sub>5</sub>, des plaquettes de différentes tailles ont été formées. Différents échantillons laminés 12x à l'air ont été sélectionnés dans le but de mesurer la contribution de la consolidation de la poudre. L'effet du transfert de chaleur à l'intérieur du porte-échantillon a aussi été examiné en mélangeant l'échantillon « Laminé 12x petites plaquettes » avec de la poudre de nickel (-325 mesh 99.8 % de Alfa Aesar) pour augmenter le contact thermique. Les résultats de la première hydrogénation de ces échantillons sont présentés à la Figure 20(a). Tout d'abord, il est évident que l'échantillon « Laminé 12x petites plaquettes » avec ou sans poudre de nickel a le même comportement de sorption d'hydrogène. Par conséquent, la conductivité thermique ne semble pas être une étape limitative de la réaction d'activation. De plus, la consolidation de la poudre induit un temps d'incubation directement proportionnel à la taille de la consolidation. En d'autres mots, l'échantillon « Laminé 12x grosses plaquettes » a le temps d'incubation le plus long suivi, en ordre, par les échantillons « Laminé 12x petites plaquettes » et « Laminé 12x poudre ». En ce qui concerne l'échantillon « Laminé 12x poudre », il n'a pas de temps d'incubation, mais sa cinétique n'est pas aussi rapide que les autres échantillons. En somme,

l'échantillon « Laminé 12x petites plaquettes » a la meilleure cinétique globale, car c'est lui qui absorbe sa pleine capacité en hydrogène le plus rapidement.

La Figure 20(b) montre les cinétiques de désorption de ces mêmes échantillons. Il n'y a pas de différences en cinétique de désorption, excepté pour la capacité. Donc, l'effet de la morphologie est seulement présent lors de l'activation.



**Figure 20 : (a) Courbes de première absorption à 323 K sous 1 500 kPa d'hydrogène des échantillons laminés 12x à l'air (b) Courbes de première désorption à 323 K sous 5 kPa d'hydrogène des échantillons laminés 12x à l'air**

## Chapitre 4 : Résumé de l'article

### 4.1 Résumé de l'article

Dans cet article, l'effet du laminage à froid sur les propriétés de sorption d'hydrogène du  $\text{LaNi}_5$  a été étudié. Cet alliage a été laminé 5x, 12x et 25x sous une atmosphère d'argon. Le laminage à froid du  $\text{LaNi}_5$  réduit considérablement la taille des particules ainsi que la taille des cristallites sans changer la structure cristalline. En laminant à froid, la cinétique d'activation du  $\text{LaNi}_5$  est grandement améliorée avec un temps plus court avant d'atteindre sa pleine capacité. C'est le  $\text{LaNi}_5$  laminé 5x qui offre le meilleur compromis entre la capacité et la cinétique. La morphologie des échantillons affecte aussi la première absorption d'hydrogène. La cinétique d'activation de quatre différents échantillons de  $\text{LaNi}_5$  laminés 12x à l'air a été mesurée et ce sont les plus petites plaquettes qui ont montré la meilleure cinétique.

Comme le broyage mécanique est une technique bien connue et largement utilisée dans la synthèse et la préparation des hydrures métalliques, de la poudre de  $\text{LaNi}_5$  a été broyée mécanique durant 15 et 60 minutes à des fins de comparaison. Les résultats montrent que 15 minutes de broyage a un effet positif sur le temps de la première absorption, mais une perte en capacité a aussi été observée. Un broyage de 60 minutes a un impact négatif sur la cinétique et la capacité d'absorption d'hydrogène. Dans cette étude, il a été démontré que le laminage à froid améliore les propriétés de sorption de l'hydrogène du  $\text{LaNi}_5$ . Dans le but d'optimiser les propriétés de stockage d'hydrogène, il y a probablement un équilibre à atteindre entre la taille des cristallites, le nombre de défauts, la morphologie et l'oxydation de surface. Néanmoins, en laminant cet alliage à froid, sa cinétique d'activation est comparable à 15 minutes de broyage mécanique. Les avantages du laminage à froid sur le broyage mécanique sont la rapidité de synthèse, la faible dépense énergétique du processus et la possibilité d'utilisation au niveau industriel.

## 4.2 L'article

Author's personal copy

Journal of Alloys and Compounds 595 (2014) 22–27



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Alloys and Compounds

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jalcom](http://www.elsevier.com/locate/jalcom)



### Hydrogen sorption enhancement in cold rolled LaNi<sub>5</sub>

Manuel Tousignant<sup>a,\*</sup>, Jacques Huot

<sup>a</sup> Institut de Recherche sur l'hydrogène, Université du Québec à Trois-Rivières, 3351 Boul. des Forges, Trois-Rivières, Québec G9A 5H7, Canada



#### ARTICLE INFO

##### Article history:

Received 18 November 2013  
Received in revised form 20 January 2014  
Accepted 21 January 2014  
Available online 30 January 2014

##### Keywords:

Hydrogen storage  
Cold rolling  
AB<sub>2</sub> alloys  
LaNi<sub>5</sub>

#### ABSTRACT

In this paper, we report the effects of cold rolling on hydrogen sorption properties of LaNi<sub>5</sub>. We found that cold rolling LaNi<sub>5</sub> greatly reduces particle sizes as well as crystallite sizes. After cold rolling, the activation kinetic is highly enhanced with shorter time to reach full hydrogen capacity. Cold rolling five times offers the best compromise between high capacity and fast kinetic. For completeness, we compared cold rolling with high energy ball milling for 15 and 60 min under argon atmosphere. Results showed that 15 min of ball milling had a positive effect on the time of the first absorption, but a loss in capacity was also observed. Further milling to 60 min resulted in an important degradation of hydrogen sorption properties. We also found that sample's morphology could drastically change the first absorption kinetic. In conclusion, cold rolling is a good and simple method to enhance hydrogen sorption properties of LaNi<sub>5</sub>.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

#### 1. Introduction

Ball milling has been extensively used to synthesize metal hydrides, get nanocrystalline and amorphous structures and also obtain hydrogen sorption enhancement [1–5]. Recently, the so-called severe plastic deformation (SPD) techniques such as high pressure torsion (HPT), forging, extrusion, equal angular channel pressing (ECAP) and cold rolling (CR) have been investigated for replacement of milling technique for metal hydrides [6–8]. Among these, cold rolling is particularly attractive because it is well known by the industry, easily scalable and uses less energy compared to most of the other SPD techniques and ball milling. Cold rolling is an energy efficient way to induce deformations in materials. This method could be used for the synthesis of metal hydrides, as reported for Mg–Ni systems [9,10]. Cold rolling has already been used on magnesium and Ti-based BCC alloys and was shown to improve hydrogen sorption properties [11–15]. This improvement is probably due to the nanocrystalline structure and number of defects [16]. However, Couillard et al. [17] have showed that long time ball milling and repetitive cold rolling had a negative effect on hydrogen absorption of TiV<sub>1.6</sub>Mn<sub>0.4</sub>. Therefore, usability of particular techniques depends on the chemical and physical properties of the material considered. In this paper, we report the effect of cold rolling on another class of hydride, the so-called AB<sub>2</sub> alloy. The best representative of this class is certainly the LaNi<sub>5</sub> alloy which has been studied for decades mainly because of its electrochemical and hydrogen storage properties [18–21].

The hydrogen storage capacity of LaNi<sub>5</sub> is around 1.4 wt.%. To get such a capacity, the activation time (first hydrogenation) is quite long and many cycles are required [22,23]. We have good reasons to believe that cold rolling will accelerate hydrogenation of LaNi<sub>5</sub> by reducing particle and crystallite sizes as well as creating defects in the structure. To test this hypothesis, we investigated the effect of cold rolling LaNi<sub>5</sub> on its hydrogen sorption properties and compared them with high energy ball milling. Another part of this study consisted in taking different specimen's shapes from LaNi<sub>5</sub> cold rolled 12 times and comparing their hydrogen sorption properties.

#### 2. Experimental details

In this study, commercial LaNi<sub>5</sub> powder provided by Angstrom Power was used. Two cold-rolling apparatuses modified for vertical rolling were used at room temperature, one under argon atmosphere and the other one in air. Rolling was performed by placing the powder between two stainless steel plates in order to prevent contamination from the rolls. After the first roll, the powder was compressed in plates. The plates and residual powder were collected and rolled again to the final number of rolling. Final plates' thickness was about 1 mm. Ball milled samples were made under argon atmosphere using a SPX high-energy 8000 ball mill with hardened steel crucible and balls. The ball-to-powder weight ratio was 10 and milling was performed for 15 and 60 min. Samples from cold rolling and ball milling under argon were kept under argon atmosphere during handling and storage. No subsequent heat treatment was performed on the alloys.

The hydrogen absorption and desorption kinetic curves were measured with a home-made Sieverts-type apparatus. All measurements were performed at 323 K with a hydrogen pressure of 1500 kPa for absorption and 5 kPa for desorption. Desorption at 200 kPa is more suitable for practical applications but for testing the effectiveness of cold rolling on sorption properties, we found that working at 5 kPa permitted faster kinetics and easier comparison. Crystal structure was analyzed from X-ray powder diffraction patterns registered on a Bruker D8 Focus apparatus with Cu K $\alpha$  radiation. Crystallite size, lattice parameters and microstrain were evaluated with the Rietveld refinement method using the Topas software via the

\* Corresponding author.

E-mail address: [manuel.tousignant@uqtr.ca](mailto:manuel.tousignant@uqtr.ca) (M. Tousignant).

fundamental parameters approach [24,25]. Electron microscopy was made with a Jeol JSM-5500 SEM. To improve conductivity, a gold deposit of 37 nm was sputtered on the samples using a POLARON SC 7620 sputter coater. Atomic absorption has been done on the ball milled samples to verify the possibility of iron contamination from the balls and the crucible. The apparatus used was an atomic absorption spectrometer Varian SpectAA with a wavelength of 372 nm.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Morphology

Before starting, it is important to note that cold rolling and ball milling have been performed under argon atmosphere at room temperature in Sections 3.1–3.3. Morphology of as-received, cold rolled and ball milled  $\text{LaNi}_5$  is shown in Fig. 1. The as-received  $\text{LaNi}_5$  consists of particles ranging from 20 to 200  $\mu\text{m}$ . After cold rolling, the alloy shows consolidation of the powder. Cold rolling the sample for 5 times agglomerates the powder into plates and particle size is now ranging from 1 to 20  $\mu\text{m}$ . In the case of ball milling, it produces an important reduction of particle size with a different morphology. After milling, individual particles with sizes ranging from 1 to 10  $\mu\text{m}$  are now lumped into larger agglomerates. After 15 min of ball milling, the agglomerates sizes are about 50–150  $\mu\text{m}$  and after 60 min, they are reduced to a range from 5 to 50  $\mu\text{m}$ .

#### 3.2. Hydrogen sorption properties

Fig. 2(a) shows the first hydrogenation (activation) of all samples at 323 K under 1500 kPa of hydrogen. The as-received sample is very hard to activate under these conditions. We see that cold rolling drastically reduces the activation time. A short ball milling of 15 min also greatly reduces the activation time mainly by the absence of an incubation period. However, the total capacity is lower than the cold rolled samples. Milling for 60 min is detrimental, making the sample harder to activate than the as-received sample. The reduction of capacity with milling was also reported by Joseph et al. [26,27].

In the case of cold rolling, the sample that was rolled 5 times has a short incubation time and reaches the full capacity. The samples that were rolled 12 and 25 times have longer incubation times and the sample rolled 25 times shows a reduction of capacity. Fig. 2(b) shows the first desorption for all samples. It demonstrates that desorption kinetic is intrinsically the same for all samples, the only variation being the capacity.

Fig. 3 presents the absorption/desorption curves for the second cycle. It is clear that, except for the ball milled 60 min sample, all samples have the same intrinsic kinetics, the only discrepancies being the total capacity. From these kinetics and the ones shown in Fig. 2(b), we could conclude that mechanical deformations

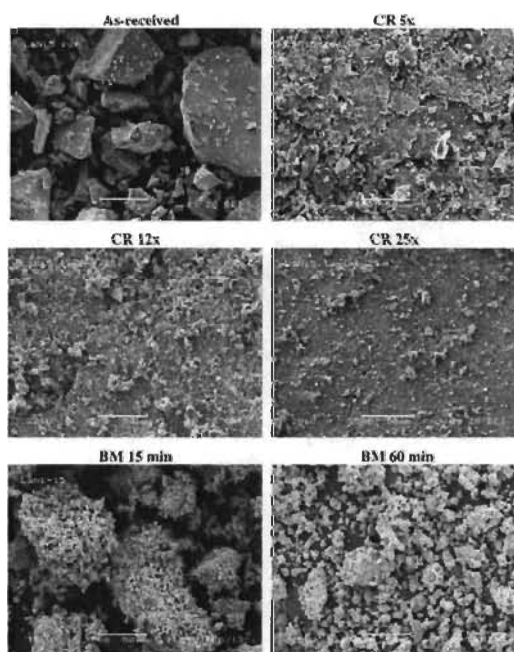


Fig. 1. Scanning electron microscope (SEM) micrographs of  $\text{LaNi}_5$ : as-received, cold rolled and ball milled. Magnification of 500 times for all images.

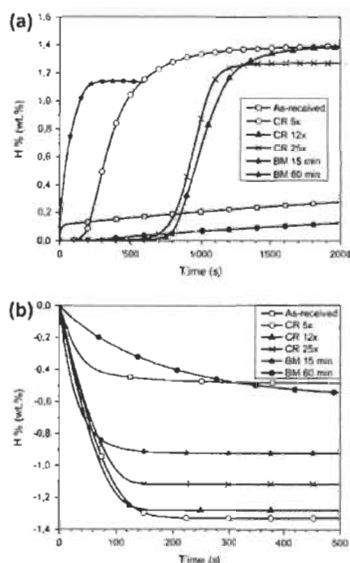


Fig. 2. Hydrogen activation kinetics at 323 K: (a) absorption under 1500 kPa and (b) desorption under 5 kPa.

either by ball milling or cold rolling change kinetics only in the activation step and determine the total capacity reached in the second cycle, but play no role in subsequent sorption kinetics. It also confirms that ball milling for a prolonged time changes both the kinetics and total capacity. This change of kinetics with long milling time may be due to iron contamination from milling tools. To verify this, atomic absorption has been done on ball milled samples. It revealed that the samples ball milled 15 and 60 min had respectively 0.76 and 1.77 wt.% of iron. This is a non-negligible amount of foreign element and may be the reason for the slow kinetics and reduced capacities of ball milled samples.

### 3.3. Crystal structure

Fig. 4 shows X-ray diffraction patterns of as-received, cold rolled and ball milled  $\text{LaNi}_5$  before hydrogenation. All patterns show only the presence of  $\text{LaNi}_5$  structure. The only difference between the samples is the broadening of the peaks which means a reduction of crystallite size with rolling number and milling time. Diffraction patterns (not shown) of samples submitted to two hydrogenation/dehydrogenation cycles also showed the  $\text{LaNi}_5$  phase with broad peaks. Crystallites size as evaluated from Rietveld refinement are listed in Table 1 and displayed graphically in Fig. 5. The as-received sample presents an important reduction of crystallite size after two hydrogen cycles. The hydrogen introduction into the material induces an expansion of the lattice that causes a certain strain. When hydrogen atoms exit the lattice, the strain is released breaking crystallites into smaller size. For

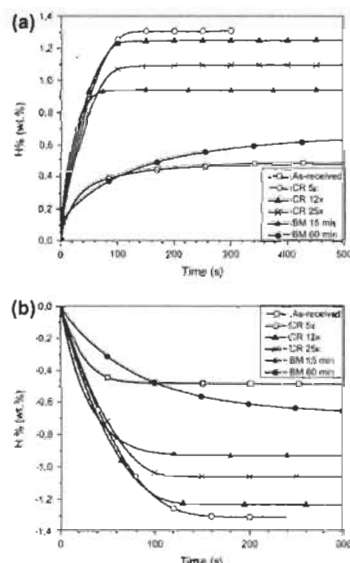


Fig. 3. Second cycle hydrogen sorption kinetics at 323 K: (a) absorption under 1500 kPa and (b) desorption under 5 kPa.

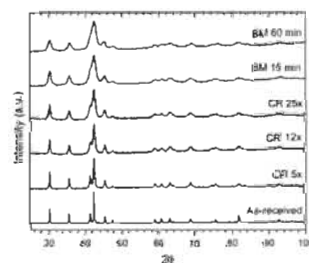


Fig. 4. XRD patterns of as-received, cold rolled and ball milled  $\text{LaNi}_5$  before hydrogenation.

Table 1  
Crystallite size of  $\text{LaNi}_5$  phase for different states.

Samples	As-synthesized (nm)	After 2 cycles of hydrogenation (nm)
As-received	$50.7 \pm 0.6$	$16.3 \pm 0.2$
CR 5x	$21.0 \pm 0.4$	$16.1 \pm 0.5$
CR 12x	$12.6 \pm 0.3$	$14.2 \pm 0.4$
CR 25x	$9.1 \pm 0.2$	$10.1 \pm 0.2$
BM 15 min	$6.5 \pm 0.2$	$7.1 \pm 0.3$
BM 60 min	$5.0 \pm 0.2$	$5.4 \pm 0.2$



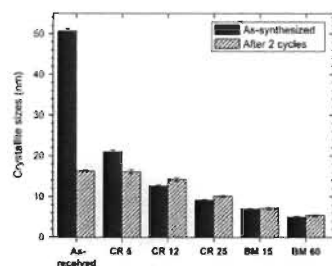


Fig. 5. Evolution of crystallite size.

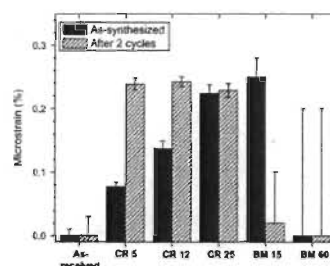


Fig. 6. Evolution of microstrain.

cold rolling, reduction of crystallite size is proportional to the number of rolls. A bigger size reduction is achieved by ball milling.

It should be noticed that, after only two cycles, the crystallite size tends to merge toward a common value for all samples. This may indicate that there is a minimum stable crystallite size achievable by the structure.

Microstrains are reported in Table 2 and in Fig. 6. The as-received  $\text{LaNi}_5$  does not have any microstrain before and after two cycles of hydrogenation. Upon cold rolling, the microstrain increases with the number of rolls. Surprisingly, after two hydrogenation cycles the microstrain is essentially the same, no matter how many rolls were done. In the case of ball milling, a short milling time increases the microstrain and decreases crystallite size. For longer milling the crystallite size is further reduced which may explain why microstrain reverted to zero. It is interesting to note that for the 15 min ball milled sample, hydrogenation totally releases the microstrain. The residual microstrain in the cold rolled samples indicates that, even after a few hydrogen cycles, there is still a mechanical stress left in these samples.

Fig. 7 gives the  $\text{LaNi}_5$  lattice parameters in as-received, cold rolled and ball milled states before and after two hydrogenation cycles. It is clear that cold rolling has almost no effect on the "a" lattice parameter. The "c" parameter does change but we could expect that, because rolling has an "elongating" effect on the grains and ads texture. We see that after two cycles of hydrogenation, the "a" and "c" lattice parameters have a tendency to revert to the value shown by the as-received sample. The only discrepancy is for the "a" parameter of the sample cold rolled 5 times but it is still close to experimental errors. In the case of ball milling, the variations are in the same direction but of a higher magnitude. These results on the crystal structure of  $\text{LaNi}_5$  are consistent with Joseph et al. [29], who also reported that increasing milling time resulted in reduction of peak intensities, broadening of the peaks, smaller crystallite size, decrease of lattice parameter "a" and increase of lattice parameter "c".

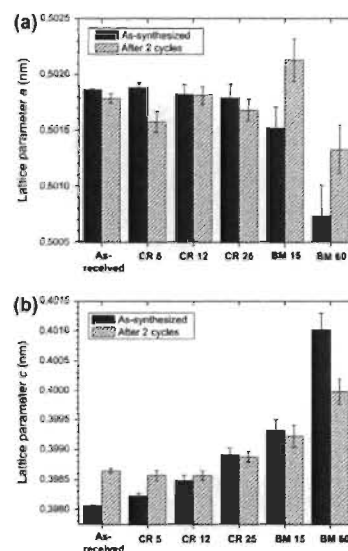


Fig. 7. Evolution of both lattice parameters for  $\text{LaNi}_5$  as-synthesized and after 2 cycles: (a) lattice parameter a and (b) lattice parameter c.

Table 2  
Microstrain of  $\text{LaNi}_5$  phase for different states.

Samples	As-synthesized (%)	After 2 cycles of hydrogenation (%)
As-received	0.00 ± 0.01	0.00 ± 0.03
CR 5x	0.077 ± 0.007	0.239 ± 0.009
CR 12x	0.137 ± 0.012	0.243 ± 0.008
CR 25x	0.224 ± 0.014	0.229 ± 0.011
BM 15 min	0.25 ± 0.03	0.02 ± 0.08
BM 60 min	0.0 ± 0.2	0.0 ± 0.2

### 3.4. Hydrogen sorption properties of different samples cold rolled 12 times

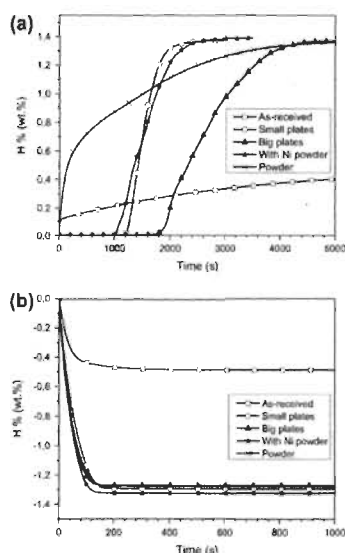
As the ball milled samples were in powder form and cold rolled samples were plates of consolidated powder, the effect of the sample's morphology on the hydrogen sorption kinetics has to be investigated. Selected specific shapes from the 12 times cold rolled sample were collected. Details are given in Table 3. For this experiment, cold rolling was performed in air at room temperature.

During cold rolling commercial  $\text{LaNi}_5$  powder, plates of different sizes were formed. Different plates' sizes were selected in order to



**Table 3**  
Different samples of LaNi<sub>5</sub> cold rolled 12 times in air.

Names	Descriptions
As-received	No processing
CR 12x small plates	Cold rolled 12 times small plates collected directly after rolling
CR 12x big plates	Cold rolled 12 times big plates collected directly after rolling
CR 12x + Ni powder	Same as “CR 12x small plates” to which 50 wt.% of Ni powder was added for thermal conductivity
CR 12x powder	Cold rolled 12 times plates were reduced into powder by hand in a mortar and pestle



**Fig. 8.** Hydrogen activation kinetics of 12 times cold rolled LaNi<sub>5</sub> at 323 K: (a) absorption under 1500 kPa and (b) desorption under 5 kPa.

measure the contribution of consolidating more (big plates) or less (small plates) powder. We also wanted to investigate the effect of heat transfer inside the sample holder. To do so, we mixed the “CR 12x small plates” sample with nickel powder (~325 mesh 99.8% from Alfa Aesar) in order to increase the thermal contact. Results of first hydrogenation of the samples listed in Table 3 are shown in Fig. 8(a). First, it is obvious that “CR 12x small plates” with and without Ni powder have the same hydrogen sorption behaviour. Therefore, thermal conductivity does not seem to be the rate limiting step for our experimental configuration. We see that consolidation of powder induces an incubation time which is directly proportional to the size of consolidation. The sample “CR 12x big plates” have a much longer incubation time than “CR 12x small plates”. For the sample “CR 12x powder” there is no incubation time but the intrinsic kinetic is not as fast as for the “CR 12x small plates” and “CR 12x big plates”. Fig. 8(b) shows the desorption kinetics of the same samples. It is remarkable to see that there are no differences in desorption kinetics except for capacity. Thus, the morphology effect is only present for the activation.

#### 4. Conclusion

The effects of cold rolling LaNi<sub>5</sub> on its hydrogen sorption behaviour were investigated. We found that the activation of LaNi<sub>5</sub> is highly enhanced by cold rolling and comparable to 15 min of ball milling. Ball milling reduces incubation time for short milling time. The exact mechanism responsible for the improvement of activation kinetics upon cold rolling is still not well known, but nanocrystallinity certainly plays a role. The fact that the 60 min milled sample presents slow kinetic despite a very small crystallite size is not clear. As the crystallite size is getting smaller, part of the material may become amorphous. The presence of an amorphous phase may be detrimental to hydrogen sorption. Another explanation may be the presence of iron. More work is needed to get a clear explanation of the decrease of kinetic upon prolonged milling.

As cold rolling samples present faster activation despite having similar crystallite size, other characteristics beside nanocrystallinity have to be considered. The sample cold rolled 5 times had the highest reversible capacity and the shortest incubation time of all samples. Therefore, as for ball milling, extensive use of mechanical deformation has a detrimental effect. The exact reason of activation enhancement with cold rolling is still unclear. It is known that cold rolling increases the number of high angle grain boundaries [29] but in our case this has to be proved.

We also found that the sample's morphology has a great impact on the activation characteristics. For commercial applications using LaNi<sub>5</sub> as hydride, it seems to be beneficial to cold roll this alloy to save time and energy before activation.

#### Acknowledgements

This work was supported in part by Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC). M.T. would like to thank Hydro-Québec for a fellowship. We would like to thank also Mrs. A. Lejeune for SEM analysis. Mrs. M.-E. Marchand-Lamarche and Mr. F. Lafontaine for atomic absorption analysis and Mr. J. Lang for helpful discussion.

#### References

- [1] Y. Chen, J.S. Williams, *J. Alloys Comp.* 217 (1995) 181–184.
- [2] C. Suryanarayana, F.H. Froese, *J. Mater. Res.* 5 (1990) 1880–1886.
- [3] J.R. Thompson, C. Politis, *Europhys. Lett.* 7 (1987) 199–205.
- [4] H. Aoyagi, K. Aoki, T. Matsumoto, *J. Alloys Comp.* 231 (1995) 804–809.
- [5] C. Suryanarayana, *Prog. Mater. Sci.* 46 (2001) 1–154.
- [6] J. Huot, V. Balazs, *Mater. Mater.* 2 (2010) 112–115.
- [7] J. Huot, N.Y. Shyabina, D. Fruchart, *Metals* 2 (2012) 329–343.
- [8] D.R. Leiva, D. Fruchart, M. Bacia, G. Girard, N. Shyabina, A.C.S. Vilela, S. Miraglia, D.S. Santos, W.J. Butta, Jr., *J. Mater. Res.* 100 (2009) 1730–1746.
- [9] S. Pedraza, L. Boni, J. Huot, *Mater. Sci. Forum* 570 (2008) 33–38.
- [10] E. Mori, H. Miyamura, S. Kikuchi, K. Tanaka, H. Takeichi, H. Tanaka, N. Kuriyama, T.T. Ueda, M. Tsukahara, *Mater. Sci. Forum* 561–565 (2007) 1609–1612.
- [11] J. Huot, *Metals* 2 (2012) 22–40.
- [12] L.T. Zhang, K. Ito, V.K. Vasudevan, M. Yamaguchi, *Acta Mater.* 40 (2001) 751–756.
- [13] K. Suganuma, H. Miyamura, S. Kikuchi, N. Takeichi, K. Tanaka, H. Tanaka, N. Kuriyama, T.T. Ueda, M. Tsukahara, *Adv. Mater. Res.* 26–28 (2007) 857–860.
- [14] S. Takeichi, K. Tanaka, H. Tanaka, T.T. Ueda, M. Tsukahara, H. Miyamura, S. Kikuchi, *Mater. Trans.* 39 (2007) 2395–2398.

- [15] K. Tanaka, N. Takeichi, H. Tanaka, N. Kuriyama, T.T. Ueda, M. Tsukahara, H. Miyamura, S. Kikuchi, *J. Mater. Sci.* 43 (2008) 3812–3816.
- [16] J. Lang, J. Huot, *J. Alloys Comp.* 509 (2011) L118–L122.
- [17] S. Couillard, H. Enoki, S. Amira, J.L. Bobet, E. Akiba, *J. Huot, J. Alloys Comp.* 484 (2009) 154–158.
- [18] F. Peng, M. Geng, D.O. Northwood, *Int. J. Hydrogen Energy* 26 (2001) 725–734.
- [19] J. Kleperis, G. Wojcik, A. Czerwinski, J. Skowronski, M. Kapczyk, M. Bektowska-Brozinska, *J. Solid State Electrochem.* 5 (2001) 229–249.
- [20] S. Tanaka, J.D. Clewley, T.B. Flanagan, *J. Phys. Chem. B* (1977) 1684–1688.
- [21] E.H. Kiri, C.E. Buckley, E.M. Gray, *J. Alloys Comp.* 185 (1992) 369–384.
- [22] T. Katsirason, E. Kiri, S. Mylra, *J. Mater. Sci.* 30 (1995) 4973–4979.
- [23] S. Corré, M. Boudouina, N. Kuriyama, D. Frachart, C.-Y. J. *Alloys Comp.* 292 (1999) 166–173.
- [24] D. Balzar, N. Audebrand, M.R. Daymond, A. Fitch, A. Hovut, J.I. Langford, A. Le Bail, D. Louly, O. Masson, C.N. McCowan, N.C. Popa, P.W. Stephens, B.H. Toby, *J. Appl. Crystallogr.* 37 (2004) 911–924.
- [25] A.X.S. Bruker, TOPAS V4: General Profile and Structure Analysis Software for Powder Diffraction Data, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany, 2008.
- [26] B. Joseph, B. Schiavo, *J. Alloys Comp.* 480 (2009) 912–916.
- [27] B. Joseph, B. Schiavo, G.D. D'Alì Staiti, B.R. Sekhar, *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 7914–7919.
- [28] B. Joseph, A. Ledevola, B. Schiavo, A. Cugugni, L. Olivi, G.D'Alì Staiti, H.L. Saint, *J. Solid State Chem.* 183 (2010) 1550–1554.
- [29] X. Huang, N. Tsuji, N. Hansen, Y. Mizumoto, *Mater. Sci. Eng. A* 340 (2003) 265–271.

## Conclusion

L'hydrogène comme vecteur énergétique est une des solutions à la future pénurie en combustibles fossiles et aux problèmes reliés à l'émission de gaz à effet de serre. Il faut donc trouver des moyens de stocker l'hydrogène sécuritairement sous ses formes gazeuses, liquides et solides. Pour le stockage solide, les hydrures métalliques ont un bon potentiel pour exercer un stockage efficace. Cependant, certains de ces matériaux ont des difficultés lors de la première absorption d'hydrogène. Ceci entraîne un accroissement du coût de l'hydrure et par le fait même réduit le potentiel commercial du stockage via les hydrures métalliques. Les méthodes de déformations plastiques sévères telles que le laminage à froid, le forgeage et l'extrusion peuvent être utilisées pour préparer les matériaux afin de faciliter cette première hydruration.

Dans le cadre de ce projet de maîtrise, l'étude de l'effet du laminage à froid sur les propriétés de sorption d'hydrogène du  $\text{LaNi}_5$  a été effectuée. De la poudre de  $\text{LaNi}_5$  a été laminée 5x, 12x et 25x à froid sous argon avec un appareil de laminage. À titre de comparaison, de la poudre du même alliage a aussi été broyée 15 et 60 minutes sous argon avec un broyeur mécanique à billes. La morphologie et les structures cristallines des échantillons ont été obtenues respectivement à l'aide d'un microscope électronique à balayage et d'un diffractomètre à rayons X. C'est avec un appareil de titration de l'hydrogène que les mesures d'absorption et de désorption ont été effectuées.

Les résultats montrent que le laminage réduit considérablement la taille des particules et des cristallites. Il améliore également la cinétique d'activation du  $\text{LaNi}_5$  en réduisant le temps pour atteindre sa pleine capacité. Des trois échantillons laminés, c'est l'échantillon laminé 5x qui a la plus grande capacité réversible et le temps d'incubation le plus court. Les résultats présentent clairement que l'activation du  $\text{LaNi}_5$  est fortement améliorée avec le laminage à froid et comparable à 15 minutes de broyage mécanique.

Le mécanisme exact responsable de cette amélioration en cinétique après laminage n'est pas encore bien déterminé, mais la nanocristallinité et la présence de défauts jouent certainement un rôle primordial. Toutefois, une taille de cristallites trop petite peut nuire à la cinétique comme le démontre l'échantillon broyé 60 minutes, mais dans ce cas, la contamination au fer pourrait aussi en être la cause. Il y a probablement un compromis à faire entre la taille des cristallites, le nombre de défauts présents, la microdéformation, la morphologie et l'oxydation de surface pour obtenir une cinétique plus rapide et une bonne capacité.

Dans la deuxième partie de ce travail, la morphologie de différents échantillons laminés 12x à l'air a été étudiée afin de mieux comprendre le comportement de l'hydrogénation. Il s'est avéré que la morphologie particulière de ces échantillons affecte seulement la première absorption. En somme, l'échantillon « Laminé 12x petites plaquettes » a la meilleure cinétique d'activation, car c'est lui qui absorbe sa pleine capacité en hydrogène le plus rapidement.

Bref, dans une perspective industrielle utilisant le  $\text{LaNi}_5$  comme hydrure, il serait très avantageux de laminier cet alliage pour diminuer le temps d'activation. Par exemple, comme le  $\text{LaNi}_5$  est présentement utilisé dans la fabrication de batteries Ni-MH, notamment pour des lampes de poche, le fait de réduire le temps d'activation de cet hydrure, pourrait réduire le coût global de ces batteries.

Pour les travaux futurs, il serait préférable de faire des tests de cyclage avec le  $\text{LaNi}_5$  laminé pour vérifier sa capacité à long terme. De plus, étant donné que le laminage est une technique assez récente dans le domaine des hydrures métalliques, il serait intéressant de laminier d'autres alliages. Des cinétiques de sorption de l'hydrogène seraient ensuite effectuées sur ces alliages laminés dans le but d'observer leur temps d'activation. Des alliages de  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  et de  $\text{CaNi}_5$  laminés ont déjà montrés une diminution de leur temps d'activation et feront prochainement l'objet d'un autre article.

## Bibliographie

- [1] L. Schlapbach, (2002). « Hydrogen as a fuel and its storage for mobility and transport ». MRS Bulletin, vol. 27, no. 9, p. 675-679.
- [2] J. Hamelin, (2013). « L'hydrogène comme vecteur énergétique ». Notes de cours du ENG-6004, Trois-Rivières, Université du Québec à Trois-Rivières, p. 107.
- [3] L. Schlapbach and A. Züttel, (2001). « Hydrogen-storage materials for mobile applications ». Nature, vol. 414, no. 6861, p. 353-358.
- [4] <http://www.airliquide.com/fr/le-groupe/nos-metiers-nos-produits/separer-ou-produire-les-gaz/produire-de-lhydrogene.html>, page web consultée le 4 novembre 2013.
- [5] M. Hirscher, (2010). Handbook of hydrogen storage: New materials for future energy storage, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 353 p.
- [6] Inflammabilité et explosivité de l'hydrogène : [http://www.afh2.org/uploads/memento/pdf/fiche\\_7\\_1\\_ineris.pdf](http://www.afh2.org/uploads/memento/pdf/fiche_7_1_ineris.pdf)
- [7] X. Zhao and L. Ma, (2009). « Recent progress in hydrogen storage alloys for nickel/metal hydride secondary batteries ». International Journal of Hydrogen Energy, vol. 34, no. 11, p. 4788-4796.
- [8] Hanbook and Application Manual of Nickel Metal Hydride Battery: [http://data.energizer.com/PDFs/nickelmetalhydride\\_appman.pdf](http://data.energizer.com/PDFs/nickelmetalhydride_appman.pdf)
- [9] D. P. Broom, (2011). Hydrogen Storage Materials, The Characterisation of Their Storage Properties, Springer-Verlag London Limited, 258 p.
- [10] L. Shaw, J. Pratt, L. Klebanoff, T. Johnson, M. Arienti, M. Moreno, (2013). « Analysis of H<sub>2</sub> storage needs for early market “man-portable” fuel cell applications ». International Journal of Hydrogen Energy, vol. 38, no. 6, p. 2810-2823.
- [11] R. Harris, D. Book, P. Anderson, P. Edwards, (2004). « Hydrogen storage: the grand challenge ». The fuel cell review, p. 17-23.
- [12] A. Züttel, (2004). « Hydrogen storage methods ». Naturwissenschaften, vol. 91, no. 4, p. 157-172.
- [13] J.-M. Joubert, F. Cuevas, M. Latroche, A. Percheron-Guégan, (2005). « Différentes méthodes de stockage de l'hydrogène ». Annales de Chimie : Science des Matériaux, vol. 30, no. 5, p. 441-454.

- [14] E. A. Anculle Arauco, (2010). « Integration and characterization of an electrical storage system for a hydrogen fuel cell plug-in hybrid electric vehicle ». Mémoire de maîtrise, Rolla, Missouri University of Science and Technology, 86 p.
- [15] A. Léon, (2008). Hydrogen Technology, Mobile and Portable Applications, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 687 p.
- [16] K. Ohira, (2004). « Development of density and mass flow rate measurement technologies for slush hydrogen ». Cryogenics, vol. 44, no. 1, p. 59-68.
- [17]  
[http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/hydrogen\\_storage.html](http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/hydrogen_storage.html), page web consultée le 15 novembre 2013.
- [18] John B. Hudson, (1992). Surface science: an introduction, Les éditions Boston : Butterworth-Heinemann, 321 p.
- [19] E. David, (2005). « An overview of advanced materials for hydrogen storage ». Journal of Materials Processing Technology, vol. 162-163, p. 169-177.
- [20] <http://www.er.uqam.ca/nobel/r27734/solcon/surfasp.html>, page web consultée le 18 novembre 2013.
- [21] R. Chahine, T.K. Bose, (1994). « Low-pressure adsorption storage of hydrogen ». International Journal of Hydrogen Energy, vol. 19, no. 2, p. 161-164.
- [22] S. Iijima, (1991). « Helical microtubules of graphitic carbon ». Nature, vol. 354, no. 6348, p. 56-58.
- [23] S.S. Srinivasan, H.W. Brinks, B.C. Hauback, D. Sun, C.M. Jensen, (2004). « Long term cycling behavior of titanium doped NaAlH<sub>4</sub> prepared through solvent mediated milling of NaH and Al with titanium dopant precursors ». Journal of Alloys and Compounds, vol. 377, no. 1-2, p. 283-289.
- [24] M. Dornheim, (2011). « Chapter 33 Thermodynamics of Metal Hydrides: Tailoring Reaction Enthalpies of Hydrogen Storage Materials ». Dans J. C. Moreno-Pirajan. Thermodynamics-Interaction Studies-Solids, Liquids and Gases. Les éditions InTech, novembre 2011, 918 p.
- [25] J.-G. Roquefere, (2009). « Nouveaux intermétalliques ternaires à base de magnésium pour le stockage de l'hydrogène ». Thèse de doctorat, Bordeaux, Université de Bordeaux 1, 267 p.
- [26] A. Züttel, (2003). « Materials for hydrogen storage ». Materials Today, vol. 6, no. 9, p. 24-33.

- [27] M. Latroche, (2004). « Structural and thermodynamic properties of metallic hydrides used for energy storage ». Journal of Physics and Chemistry of Solids, vol. 65, no. 2-3, p. 517-522.
- [28] A.C. Switendick (1970). « Electronic band structures of metal hydrides ». Solid State Communications, vol. 8, no. 18, p. 1463-1467.
- [29] D.G. Westlake, (1983). « Site occupancies and stoichiometries in hydrides of intermetallic compounds: Geometric considerations ». Journal of the Less-Common Metals, vol. 90, no. 2, p. 251-273.
- [30] J. Huot, (2012). « Nanocrystalline Metal Hydrides Obtained by Severe Plastic Deformations Metals ». Metals, vol. 2, no. 1, p. 22-40.
- [31] F. Feng, M. Geng, D.O. Northwood, (2001). « Electrochemical behaviour of intermetallic-based metal hydrides used in Ni/metal hydride (MH) batteries: a review ». International Journal of Hydrogen Energy, vol. 26, no. 7, p. 725-734.
- [32] J. Kleperis, G. Wojcik, A. Czerwinski, J. Skowronski, M. Kopczyk, M. Beltowska-Brzezinska, (2001). « Electrochemical behaviour of metal hydrides ». Journal of Solid State Electrochemistry, vol. 5, no. 4, p. 229-249.
- [33] S. Tanaka, J. D. Clewley, T. B. Flanagan, (1977). « Kinetics of hydrogen absorption by  $\text{LaNi}_5$  ». Journal of Physical Chemistry, vol. 81, no. 17, p. 1684-1688.
- [34] E.H. Kisi, C.E. Buckley, E.M. Gray, (1992). « The hydrogen activation of  $\text{LaNi}_5$  ». Journal of Alloys and Compounds, vol. 185, no. 2, p. 369-384.
- [35] G. Barkhordarian, T. Klassen, R. Bormann, (2006). « Kinetic investigation of the effect of milling time on the hydrogen sorption reaction of magnesium catalyzed with different  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  contents ». Journal of Alloys and Compounds, vol. 407, no. 1-2, p. 249-255.
- [36] Q. Wei, S. Cheng, K.T. Ramesh, E. Ma, (2004). « Effect of nanocrystalline and ultrafine grain sizes on the strain rate sensitivity and activation volume: fcc versus bcc metals ». Materials Science and Engineering: A, vol. 381, no. 1-2, p. 71-79.
- [37] A. Azushima, R. Kopp, A. Korhonen, D.Y. Yang, F. Micari, G.D. Lahoti, P. Groche, J. Yanagimoto, N. Tsuji, A. Rosochowski, A. Yanagida, (2008). « Severe plastic deformation (SPD) processes for metals ». CIRP Annals – Manufacturing Technology, vol. 57, no. 2, p. 716-735.
- [38] Andrzej Rosochowsky, (2005). « Processing metals by severe plastic deformation ». Solid State Phenomena, vol. 101-102, p. 13 à 22.

- [39] S. Amira, S.F. Santos, J. Huot, (2010). « Hydrogen sorption properties of Ti-Cr alloys synthesized by ball milling and cold rolling ». Intermetallics, vol. 18, no. 1, p. 140-144.
- [40] J. S. Benjamin, (1970). « Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying ». Metallurgical Transactions, vol. 1, no. 10, p. 2943-2951.
- [41] J. S. Benjamin, (1976). « Mechanical alloying ». Scientific American, vol. 234, no. 5, p. 40-49.
- [42] C. Suryanarayana, (2008). « Recent developments in mechanical alloying ». Review on Advanced Material Science, vol. 18, no. 3, p. 203-211.
- [43] E. Ivanov, I. Konstanchuk, A. Stepanov, V. Boldyrev, (1987). « Magnesium mechanical alloys for hydride storage ». Journal of Less-Common Metals, vol 131, p. 25-29.
- [44] <http://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/material-matters/mechanochemical-effect.html>, page web consultée le 10 octobre 2013.
- [45] Manuel de SPEX : <http://www.spexsampleprep.com/knowledge-base/resources/manuals/8000M%20MixerMill%20Manual%20100714%20abridged.pdf>
- [46] C. Suryanarayana, (2001). « Mechanical alloying and milling ». Progress in Materials Science, vol. 46, no. 1-2, p. 1-184.
- [47] V. P. Balema, (2011). « Mechanical processing in hydrogen storage research and development ». Material Matters, vol. 2, no. 2, p. 1-7.
- [48] [http://en.wikipedia.org/wiki/File:8000M\\_Mixer\\_Mill\\_\(open\)\\_incl\\_accessories.jpg](http://en.wikipedia.org/wiki/File:8000M_Mixer_Mill_(open)_incl_accessories.jpg), page web consultée le 10 octobre 2013.
- [49] Y. Saito, H. Utsunomiya, N. Tsuji, T. Sakai, (1999). « Novel ultra-high straining process for bulk materials-development of the accumulative roll-bonding (ARB) process ». Acta Materialia, vol. 47, no. 2, p. 579-583.
- [50] N. Tsuji, Y. Saito, S.-H. Lee, Y. Minamino, (2003). « ARB (Accumulative Roll-bonding) and Other new Techniques to Produce Bulk Ultrafine Grained Materials ». Advanced Engineering Materials, vol. 5, no. 5, p. 338-344.
- [51] Y. Saito, N. Tsuji, H. Utsunomiya, T. Sakai, R.G. Hong, (1998). « Ultra-fine grained bulk aluminium produced by accumulative roll-bonding (ARB) process ». Scripta Materialia, vol 39, no. 9, p. 1221-1227.



[52] S. Pedneault, L. Roué, J. Huot, (2008). « Synthesis of metal hydrides by cold rolling ». Materials Science Forum, vol. 570, p. 33-38.

[53] R. Mori, H. Miyamura, S. Kikuchi, K. Tanaka, N. Takeichi, H. Tanaka, N. Kuriyama, T. T. Ueda, M. Tsukahara, (2007). « Hydrogenation characteristics of Mg based alloy prepared by super lamination technique ». Materials Science Forum, vol. 561-565, p. 1609-1612.

[54] K. Suganuma, H. Miyamura, S. Kikuchi, N. Takeichi, K. Tanaka, H. Tanaka, N. Kuriyama, T. T. Ueda, M. Tsukahara, (2007). « Hydrogen storage properties of Mg-Al alloy prepared by super lamination technique ». Advanced Materials Research, vol. 26-28, p. 857-860.

[55] N. Takeichi, K. Tanaka, H. Tanaka, T. T. Ueda, M. Tsukahara, H. Miyamura, S. Kikuchi, (2007). « Hydrogen storage properties and corresponding phase transformations of Mg/Pd laminate composites prepared by a repetitive-rolling method ». Materials Transactions, vol. 48, no. 9, p. 2395-2398.

[56] <http://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/material-matters/mechanochemical-effect.html>, page web consultée le 15 octobre 2013.

[57] J. Huot and V. P. Balema, (2011). « Mechanochemical Effect of Severe Plastic Deformations: Metal Alloys, Hydrides and Molecular Solids ». Material Matters, vol. 5, no. 4, p. 1-9.

[58] L. T. Zhang, K. Ito, V. K. Vasudevan, M. Yamaguchi, (2001). « Hydrogen absorption and desorption in a B2 single-phase Ti-22Al-27Nb alloy before and after deformation », Acta Materialia, vol. 49, no. 5, p. 751-758.

[59] S. Couillaud, H. Enoki, S. Amira, J. L. Bobet, E. Akiba, J. Huot, (2009). « Effect of ball milling and cold rolling on hydrogen storage properties of nanocrystalline TiV<sub>1.6</sub>Mn<sub>0.4</sub> alloy ». Journal of Alloys and Compounds, vol. 484, no. 1-2, p. 154-158.

[60] O. Mao, Z. Altounian, J. O. Ström-Olsen, (1997). « A simple method to determine the purity of an inert gas ». Review of Scientific Instruments, vol. 68, no. 6, p. 2438-2441.

[61] J. Lang, (2010). « L'effet des déformations plastiques sévères sur les propriétés d'hydruration du magnésium ». Mémoire de maîtrise, Trois-Rivières, Université du Québec à Trois-Rivières, 38 p.

[62] D. Brandon and W. D. Kaplan, (1999). Microstructural characterization of materials, John Wiley & Sons, 409 p.

[63] J. Huot, (2011). « Bruker D8 Training ». Présentation à Trois-Rivières, Université du Québec à Trois-Rivières, p. 1-50.

[64]

[http://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/SEM.html](http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html), page web consultée le 20 octobre 2013.

[65] W. Qin, T. Nagase, Y. Umakoshi, J.A. Szpunar, (2008). « Relationship between microstrain and lattice parameter change in nanocrystalline materials ». *Philosophical Magazine Letters*, vol. 88, no. 3, p. 169-179.

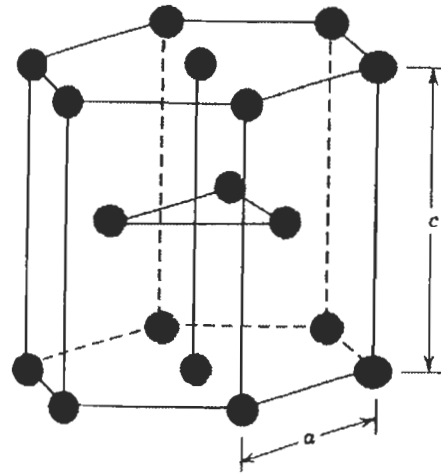
[66] <http://www.benbest.com/cryonics/lessons.html>, page web consultée le 11 septembre 2013.

[67] B. Joseph, A. Ladecola, B. Schiavo, A. Cognigni, L. Olivi, G. D'Ali Staiti, N.L. Saini, (2010). « Local structure of ball-milled  $\text{LaNi}_5$  hydrogen storage material by Ni K-edge EXAFS ». *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 183, no. 7, p. 1550-1554.

[68] B. Joseph and B. Schiavo, (2009). « Effects of ball-milling on the hydrogen sorption properties of  $\text{LaNi}_5$  », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 480, no. 2, p. 912-916.

[69] B. Joseph, B. Schiavo, G. D'Ali Staiti, B.R. Sekhar, (2011). « An experimental investigation on the poor hydrogen sorption properties of nano-structured  $\text{LaNi}_5$  prepared by ball-milling ». *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 13, p. 7914-7919.

Appendice A : Structure hexagonale compacte



**HCP**